

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C08F 4/02, 10/00, B01J 37/02</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/05277</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 3. Februar 2000 (03.02.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/04906 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 13. Juli 1999 (13.07.99) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 33 170.3      23. Juli 1998 (23.07.98)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> TARGOR GMBH [DE/DE]; D-55116 Mainz (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> FISCHER, David [DE/DE]; Am Petzenberg 2, D-67725 Breunigweiler (DE). BIDELE, Wolfgang [DE/DE]; Dahlienstrasse 19, D-67112 Mutterstadt (DE). MOLL, Ulrich [DE/FR]; Chemin des Oullières, F-13410 Lambesc (FR). RÖSCH, Joachim [DE/DE]; Friesenstrasse 16, D-67063 Ludwigshafen (DE). LANGHAUSER, Franz [DE/DE]; Haagweg 18, D-67152 Ruppertsberg (DE). HINGMANN, Roland [DE/DE]; Stahlbühlring 54, D-68526 Ladenburg (DE). GREGORIUS, Heike [DE/DE]; Oberstrasse 31a, D-56288 Bubach (DE). SÜLING, Carsten [DE/DE]; Albrecht-Dürer-Ring 20c, D-67227 Frankenthal (DE). SCHWEIER, Günther [DE/DE]; Friedrich-Pietzsch-Strasse 14, D-67159 Friedelsheim (DE).	<b>(74) Anwalt:</b> STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING A SUPPORTED CATALYST WHICH CONTAINS METAL, OR A SUPPORTED CATALYST CONSTITUENT BY IMPREGNATING A SUPPORTING MATERIAL  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES METALLHALTIGEN TRÄGERKATALYSATORS ODER EINER TRÄGERKATALYSATORKOMPONENTE DURCH TRÄNKUNG EINER TRÄGERSUBSTANZ  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a method for producing a supported catalyst which contains metal, or a supported catalyst constituent which contains metal by impregnating a supporting material with an impregnating solution containing the metal constituent, whereby the impregnating solution flows through the supporting material.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen Trägerkatalysators oder einer metallhaltigen Trägerkatalysatorkomponente durch Tränkung einer Trägersubstanz mit einer Tränklösung, die die Metallkomponente enthält, wobei die Tränklösung die Trägersubstanz durchströmt.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen Trägerkatalysators oder einer Trägerkatalysatorkomponente durch Tränkung einer Trägersubstanz

5

#### Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen Trägerkatalysators oder einer

10 Trägerkatalysatorkomponente durch Tränkung einer Trägersubstanz.

Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein metallhaltiger Trägerkatalysator oder eine metallhaltige Trägerkatalysatorkomponente, erhältlich nach diesem Verfahren, ein Verfahren

15 zur Herstellung von Polymeren, welchen Monomere mit C-C-Doppel- und/oder C-C-Dreifachbindung zugrunde liegen, sowie die Verwendung des metallhaltigen Katalysators zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff oder Kohlenstoff-Heteroatom-Kovalenzbindungen.

20

Trägerkatalysatoren sind bekannt und finden in weiten Bereichen der Technik ihre Anwendung. Beispielsweise werden sie in Verfahren zur Herstellung niedermolekularer organischer Chemikalien und Zwischenprodukte eingesetzt.

25

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet von metallhaltigen Trägerkatalysatoren ist die Herstellung von Polymeren insbesondere Polyolefinen und Styrolpolymeren. Vorzugsweise wird hierbei in der Gasphase oder in Suspension polymerisiert. Die

30 verwendeten Katalysatoren sind beispielsweise Ziegler-Katalysatoren oder Metallocenkatalysatoren. Als Metallocenkatalysatoren werden im folgenden solche verstanden, welche einen Metallkomplex, vorzugsweise Übergangsmetallkomplex enthalten, der mindestens einen Liganden trägt, welcher wiederum eine Cyclopentadienyltyp-Struktureinheit enthält. Beispiele für solche ver-

35 brückten und unverbrückten Liganden sind substituierte und unsubstituierte Cyclopentadienylliganden, substituierte und unsubstituierten Indenylliganden oder substituierte oder unsubstituierte Fluorenylliganden. Metallkomplexe mit derartigen

40 Liganden sind bekannt und beispielsweise in J. Macromol Sci - Rev. Macromol Chem. Phys., C34, Seite 439 - 514 (1994) beschrieben.

Verfahren zur Herstellung von metallhaltigen Trägerkatalysatoren

45 sind bekannt. Hierbei wird angestrebt, daß

## 2

- a) alle Trägerpartikel mit dem Übergangsmetall beladen werden, daß
  - b) innerhalb der beladenen Trägerpartikel keine Konzentrations-  
5 unterschiede der Metallkomponente auftreten und
  - c) daß alle Partikel die gleiche Konzentration an Metallkomponente haben (mg Metall/Menge Partikel).
- 10 Nach derzeitigem Kenntnisstand sollte ein solcher Idealkatalysator beispielsweise für die Olefinpolymerisation gut geeignet sein, da er unter anderem kein Zusammensintern der Polymerisatkörner im Reaktor (Brockenbildung) und keine Überhitzung der Katalysatorpartikel mit dadurch bedingter Desaktivierung des
- 15 Katalysators aufweist.

Nach einer bekannten Methode können beispielsweise Metallocen-Trägerkatalysatoren durch Zusammenfügen einer metallocenhaltigen Lösung mit der Trägersubstanz, Rühren der Suspension und Entfer-

20 nen des Lösungsmittels bei Unterdruck erhalten werden (WO-A 94/28034). Das Lösungsvolumen der Tränklösung ist hier viel größer als das Porenvolumen der unbehandelten Trägersubstanz, so daß eine gut rührbare Suspension entsteht. Mit diesem Verfahren kann wohl die Metallocenkomponente vollständig auf den Träger

25 aufgebracht werden, jedoch führt der Katalysator, besonders bei hoher Beladung, im Polymerisationsprozeß zu Schwierigkeiten, wie Brockenbildung.

In einem weiteren Trägerungsverfahren für Metallocenkatalysatoren

30 wird die Metallocentränklösung mit der Trägersubstanz vereinigt, wobei das Volumen der Tränklösung höchsten so groß ist wie das Porenvolumen der Trägersubstanz. Hierbei entsteht eine pastöse Masse von der das Lösungsmittel entfernt wird (WO-A 94/14856). Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, daß die Beladung der Träger-

35 substanz mit schwer löslichen Metallocenen, bedingt durch die kleine Lösungsmittelmenge, unbefriedigend ist, die Produktivität des Katalysators gering und die Wirtschaftlichkeit des Polymerisationsverfahrens noch unbefriedigend ist.

40 In einer dritten Trägerungsmethode wird das Metallocen, welches in einem guten Lösungsmittel gelöst ist mit einem schlechten Lösungsmittel in Gegenwart der Trägersubstanz auf deren Oberfläche und in deren Poren ausgefällt (EP-A 0 295 312, WO 98/01481). Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, daß man große

45 Mengen Fällungslösungsmittel (Nichtlöser) braucht, um die Metallocenkomponente auf und in der Trägersubstanz abzuscheiden. Zur Herstellung von Katalysatoren ist man in der Praxis darauf

## 3

angewiesen die Nichtlöser-Menge zu beschränken, dadurch wertvolle Metallocenkomponente in Lösung zu belassen und daher für die Trägerung zu verlieren. Dieses Verfahren ist bezüglich der Raum-Zeit-Ausbeute an Katalysator und Wirtschaftlichkeit unbefriedigend.

- Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde ein wirtschaftlicheres Verfahren zur Herstellung von metallhaltigen Trägerkatalysatoren, insbesondere Metallocenkatalysatoren zur Verfügung zu stellen welches hohe Raum-Zeit-Ausbeuten hat. Das Verfahren sollte universell verwendbar sein, das heißt sehr unterschiedlich lösliche Metallocenkomplexe, insbesondere schlechter lösliche Metallocenkomplexe, sollten noch zu einer hohen Beladung des Trägerkatalysators führen. Weiterhin sollte der Katalysator, insbesondere der Metallocenkatalysator, die Metallkomponente in einer derartigen Verteilung über das Volumen der Trägerpartikel enthalten, daß er hohe Katalysatorproduktivitäten (g Polymer/ g Katalysatorfeststoff) bei guter Polymerisationsmorphologie liefert (praktisch keine Brocken- und Feinststaubbildung). Weiterhin sollte ein verbesserter Katalysator, sowie verbesserte Polymerisationsverfahren und Syntheseverfahren für niedermolekulare organische Verbindungen unter Verwendung des verbesserten Katalysators zur Verfügung gestellt werden.
- Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen Trägerkatalysators oder einer metallhaltigen Trägerkatalysator-komponente durch Tränkung einer Trägersubstanz mit einer Tränklösung, die die Metallkomponente enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Tränklösung die Trägersubstanz durchströmt gefunden, ein metallhaltiger Trägerkatalysator, erhältlich nach diesem Verfahren, ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren, welchen Monomeren mit C-C-Doppelbindung und/oder C-C-Dreifachbindung zugrunde liegen, durch Polymerisation dieser Monomeren in Gegenwart eines metallhaltigen Trägerkatalysators, der erhältlich ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und die Verwendung eines metallhaltigen Trägerkatalysators, der erhältlich ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kovalenzbindungen oder Kohlenstoff-Heteroatom-Kovalenzbindungen gefunden.
- Als Metallkomponente des erfindungsgemäßen Verfahrens oder Katalysators kommen generell alle Hauptgruppen- oder Übergangsmetallverbindungen in Frage, welche in organischen Lösungsmitteln oder Wasser oder deren Gemisch praktisch vollständig löslich oder/und fein dispergierbar sind.

## 4

Gut geeignete Hauptgruppenmetallverbindungen sind beispielsweise Halogenide, Sulfate, Nitrate C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyle, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryle, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxide, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxide von Metallen oder Halbmetallen der 1. bis 5. Hauptgruppe des Periodensystems.

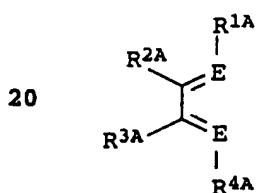
## 5

Gut geeignete Übergangsmetallverbindungen sind beispielsweise Halogenide, Sulfate, Nitrate C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyle, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryle, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxide, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxide der Übergangsmetalle.

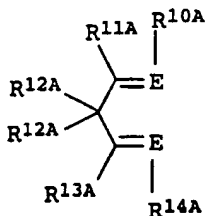
10 Vorzugsweise verwendet man Organoübergangsmetallverbindungen wie Verbindungen A) als Metallkomponente.

Gut geeignete Übergangsmetallverbindungen A) sind zum Beispiel Übergangsmetallkomplexe mit einem Liganden der allgemeinen

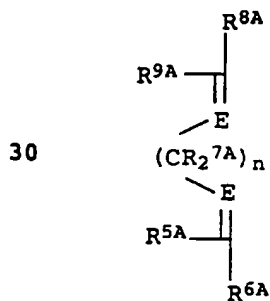
15 Formeln F-I bis F-IV



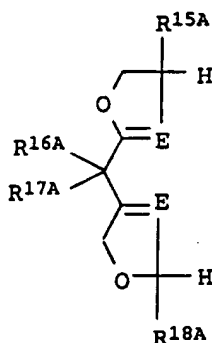
F-I



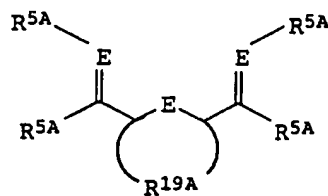
F-III



F-II



F-IV



F-V

40 wobei das Übergangsmetall ausgewählt ist aus den Elementen Ti, Zr, Hf, Sc, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Pd, Pt oder ein Element der Seltenerd-Metalle. Bevorzugt sind hierbei Verbindungen mit Nickel, Eisen, Kobalt und Palladium als Zentralmetall.

45

## 5

E ist ein Element der Gruppe 15 des Periodensystems der Elemente (5. Hauptgruppe), bevorzugt N oder P, wobei N besonders bevorzugt ist. Die beiden Atome E in einem Molekül können dabei gleich oder verschieden sein.

5

Die Reste  $R^{1A}$  bis  $R^{19A}$ , die gleich oder verschieden sein können, stehen dabei für folgende Gruppen:

- 10  $R^{1A}$  und  $R^{4A}$ : unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, bevorzugt sind dabei Kohlenwasserstoffreste bei denen das dem Element E benachbarte Kohlenstoffatom mindestens mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist.
- 15  $R^{2A}$  und  $R^{3A}$ : unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,  $R^{2A}$  und  $R^{3A}$  können auch zusammen ein Ringsystem bilden in dem auch ein oder mehrere Heteroatome vorhanden sein können.
- 20  $R^{6A}$ : für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,  
 $R^{5A}$ : für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,  
 25  $R^{6A}$  und  $R^{5A}$  können auch zusammen ein Ringsystem bilden.  
 $R^{8A}$ : für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,  
 $R^{9A}$ : für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,  
 30  $R^{8A}$  und  $R^{9A}$  können auch zusammen ein Ringsystem bilden.  
 $R^{7A}$ : unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, zwei  $R^{7A}$  können auch zusammen ein Ringsystem bilden. n ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 bevorzugt 2 oder 3.
- 35  $R^{10A}$  und  $R^{14A}$ : unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste
- 40  $R^{11A}, R^{12A}$  und  $R^{13A}$ : unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, hierbei können auch zwei oder mehr Reste  $R^{11A}$ ,  $R^{12A}$  und  $R^{13A}$  zusammen ein Ringsystem bilden.
- 45  $R^{15A}$  und  $R^{18A}$ : unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste

## 6

- R<sup>16A</sup> und R<sup>17A</sup>: unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste
- R<sup>19A</sup>: ein organischer Rest, der ein 5- bis 7-gliedriges substituiertes oder unsubstituiertes, insbesondere ungesättigtes oder aromatisches heterocyclisches Ringsystem bilden kann.

Besonders geeignete Verbindungen F-I bis F-IV sind z.B.:

- 10 Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dichlorid  
Di(di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid  
Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl
- 15 Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl  
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dichlorid
- 20 Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid  
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl
- 25 Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl  
Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dichlorid  
Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid
- 30 Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl  
Di(2-methyl-phenyl)-2,3--dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl  
Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dichlorid  
Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid  
Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl
- 35 Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl  
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphten-palladium-dichlorid  
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphten-nickel-dichlorid  
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphten-palladium-dimethyl  
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphten-nickel-dimethyl
- 40 1,1'-Dipyridyl-palladium-dichlorid  
1,1'-Dipyridyl-nickel-dichlorid  
1,1'-Dipyridyl-palladium-dimethyl  
1,1'-Dipyridyl-nickel-dimethyl

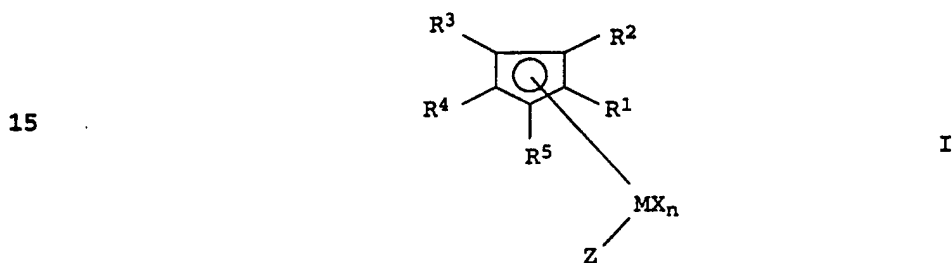
45



## 7

Besonders geeignete Verbindungen F-V sind solche, die in J. Am. Chem. Soc. 120, S. 4049 ff. (1998), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849 beschrieben sind.

- 5 Besonders gut geeignete Übergangsmetallverbindungen A) sind weiterhin solche mit mindestens einem Cyclopentadienyltyp-Liganden, die gemeinhin als Metallocenkomplexe (zwei und mehr Cyclopentadienyltyp-Liganden) oder Halbsandwich-Komplexe (ein Cyclopentadienyltyp-Ligand) bezeichnet werden. Hierbei eignen sich be-  
 10 sonders solche der allgemeinen Formel I,



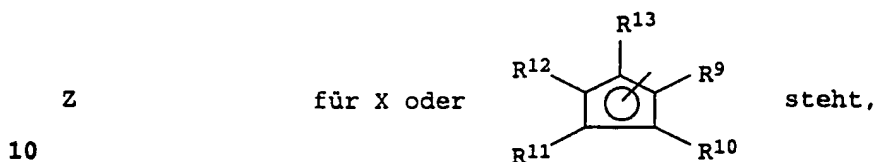
in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- |                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| M                                 | Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,  |
| X                                 | Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C <sub>1</sub> - bis C <sub>10</sub> -Alkyl, C <sub>6</sub> - bis C <sub>15</sub> -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR <sup>6</sup> oder -NR <sup>6</sup> R <sup>7</sup> ,  |
| n                                 | eine ganze Zahl zwischen 1 und 3, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,   |
| 35 wobei                          |   |
| R <sup>6</sup> und R <sup>7</sup> | C <sub>1</sub> - bis C <sub>10</sub> -Alkyl, C <sub>6</sub> - bis C <sub>15</sub> -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten,   |
| R <sup>1</sup> bis R <sup>5</sup> | Wasserstoff, C <sub>1</sub> - bis C <sub>10</sub> -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C <sub>1</sub> - bis C <sub>10</sub> -Alkyl als Substituent tragen kann, C <sub>6</sub> - bis C <sub>15</sub> -Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende |
- 45

8

gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen  
stehen können oder  $\text{Si}(\text{R}^8)_3$  mit

5  $\text{R}^8$   $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl,  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Cycloalkyl oder  
10  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aryl,

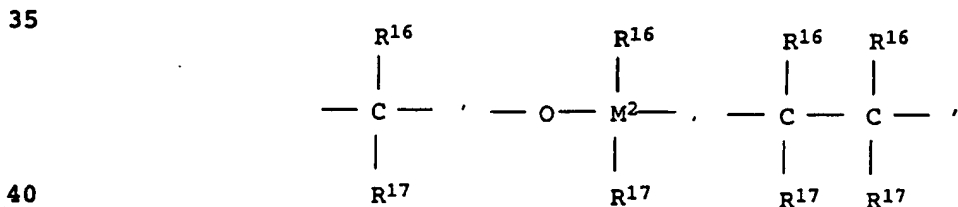
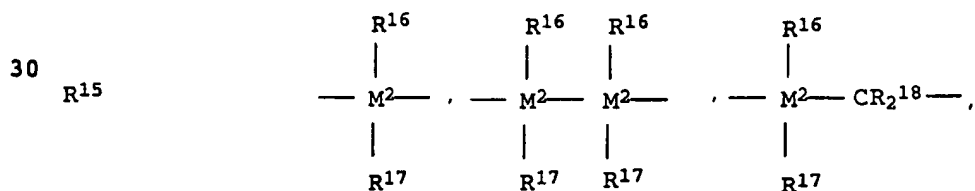


wobei die Reste

15  $\text{R}^9$  bis  $\text{R}^{13}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl,  
5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits  
ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl als Substituent tragen  
kann,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aryl oder Arylalkyl bedeuten  
und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte  
20 Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende  
gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen  
stehen können, oder  $\text{Si}(\text{R}^{14})_3$  mit

$\text{R}^{14}$   $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Aryl oder  
25  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Cycloalkyl,

oder wobei die Reste  $\text{R}^4$  und Z gemeinsam eine Gruppierung  $\text{-R}^{15}\text{-A-}$   
bilden, in der



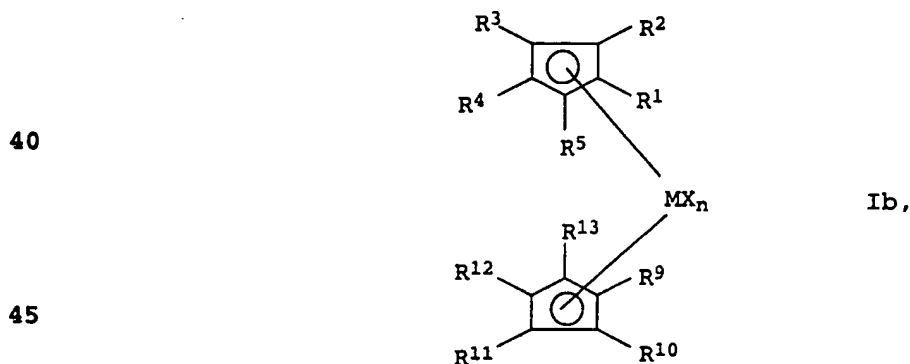
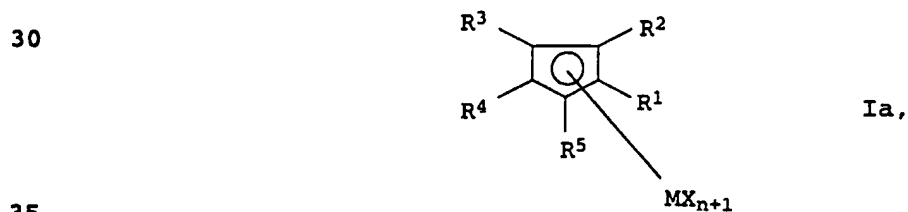
=  $\text{BR}^{16}$ , =  $\text{AlR}^{16}$ , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, =  $\text{SO}_2$ , =  $\text{NR}^{16}$ ,  
= CO, =  $\text{PR}^{16}$  oder =  $\text{P}(\text{O})\text{R}^{16}$  ist,

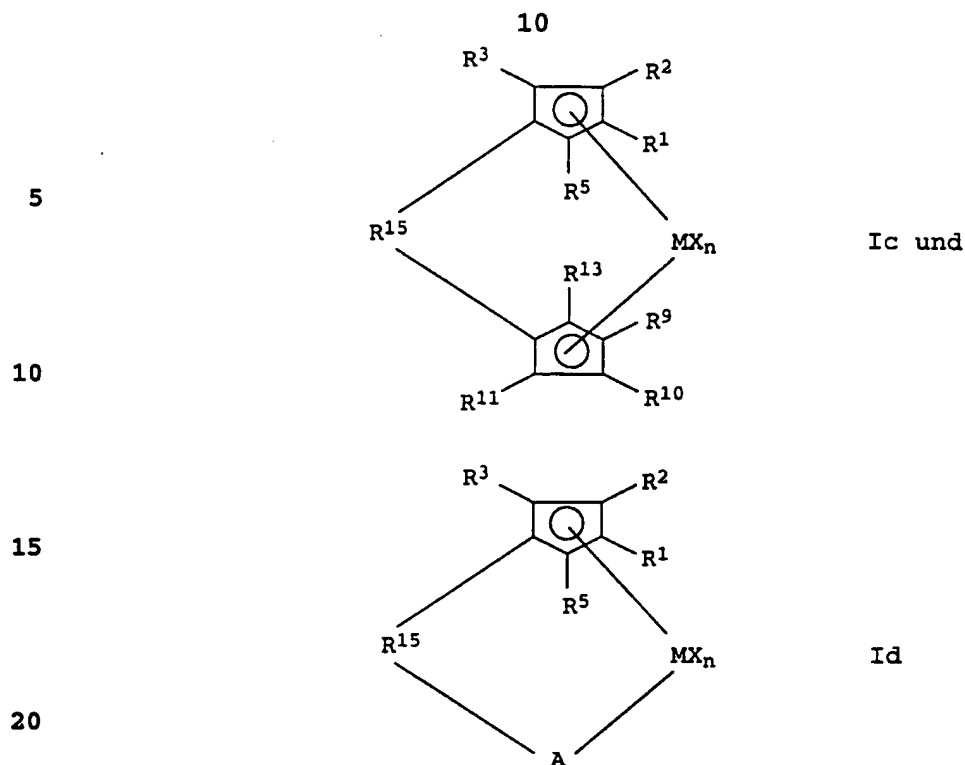
45 wobei

## 9

- $R^{16}$ ,  $R^{17}$  und  $R^{18}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und
- $M^2$  Silicium, Germanium oder Zinn ist,
- $A$   $—O—$ ,  $—S—$ ,  $\text{>NR}^{19}$  oder  $\text{>PR}^{19}$  bedeuten, mit
- $R^{19}$   $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, Alkylaryl oder  $Si(R^{20})_3$ ,
- $R^{20}$  Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, das seinerseits mit  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppen substituiert sein kann oder  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl
- oder wobei die Reste  $R^4$  und  $R^{12}$  gemeinsam eine Gruppierung  $-R^{15}$ - bilden.

Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel I sind





bevorzugt.

25 Die Reste X können gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie gleich.

Von den Verbindungen der Formel Ia sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

30

M Titan, Zirkonium oder Hafnium,

X Chlor, C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl,

35 n die Zahl 2 und

R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten.

40 Von den Verbindungen der Formel Ib sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht,

X Chlor, C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl,

45

n die Zahl 2,

## 11

R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Si(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub>,

R<sup>9</sup> bis R<sup>13</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Si(R<sup>14</sup>)<sub>3</sub>  
bedeuten.

5

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel Ib geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind u.a.:

- 10 Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,  
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,  
Bis(methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,  
Bis(ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,  
Bis(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid und  
15 Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid  
sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Von den Verbindungen der Formel Ic sind diejenigen besonders geeignet, in denen

20

R<sup>1</sup> und R<sup>9</sup> gleich sind und für Wasserstoff oder  
C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppen stehen,

R<sup>5</sup> und R<sup>13</sup> gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-,  
25 Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe  
stehen,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> die Bedeutung  
R<sup>3</sup> und R<sup>11</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl  
30 R<sup>2</sup> und R<sup>10</sup> Wasserstoff  
haben oder zwei benachbarte Reste R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sowie  
R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gemeinsam für 4 bis 20 C-Atome  
aufweisende cyclische Gruppen stehen,

35

R<sup>15</sup> für  $\begin{array}{c} \text{R}^{16} \\ | \\ \text{--- M}^2 \text{---} \\ | \\ \text{R}^{17} \end{array}$  oder  $\begin{array}{cc} \text{R}^{16} & \text{R}^{16} \\ | & | \\ \text{--- C ---} & \text{C ---} \\ | & | \\ \text{R}^{17} & \text{R}^{17} \end{array}$  steht,

40

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium und

M<sup>2</sup> für Silicium

45

X für Chlor, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl stehen.

## 12

Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen Ic sind u.a.

- Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,  
5 Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
Ethylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,  
Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,  
Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,  
10 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-  
zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-  
zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
15 Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(-2-tert.butylindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,  
Dimethylsilandiylbis(-3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-  
zirkoniumdichlorid,  
20 Dimethylsilandiylbis(-3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-  
zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(-2-ethylindenyl)-zirkoniumdichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid  
Dimethylsilandiylbis(2-ethylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,  
25 Methylphenylsilandiylbis(2-ethylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,  
Methylphenylsilandiylbis(2-methylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,  
Diphenylsilandiylbis(2-methylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid,  
Diphenylsilandiylbis(2-ethylbenzindenyl)zirkoniumdichlorid, und  
Diphenylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid  
30 sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

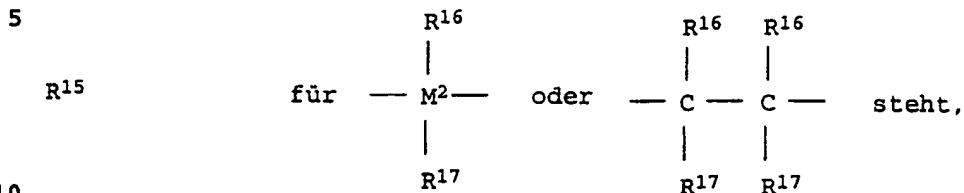
Weitere Beispiele für geeignete Komplexverbindungen Ic sind u.a.  
Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-phenylindenyl)zirkonium-  
dichlorid,

- 35 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-[1-naphthylindenyl])zirkonium-  
dichlorid,  
Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdich-  
lorid,  
Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkonium-  
40 dichlorid, Dimethylsilandiylbis-(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoni-  
umdichlorid, Dimethylsilandiylbis-(2-methyl-4-(para-4-butyl)-phe-  
nylindenyl)zirkondichlorid, sowie die entsprechenden Dimethylzir-  
koniumverbindungen.

- 45 Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel Id sind als besonders  
geeignet diejenigen zu nennen, in denen

13

M für Titan oder Zirkonium,

X für Chlor, C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl stehen.

A für  $\text{--- O ---}$ ,  $\text{--- S ---}$ ,  $\text{NR}^{19}$

15 und

R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> und R<sup>5</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl,  
C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder  
Si(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub> stehen, oder wobei zwei benachbarte  
20 Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cycli-  
sche Gruppen stehen.

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich  
bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der  
25 entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen  
mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob  
oder Tantal, bevorzugt ist.

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a.  
30 im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370  
beschrieben.

Es können auch Mischungen verschiedener Metallkomplexe A),  
insbesondere verschiedener Metallocenkomplexe eingesetzt werden.

35

Die Tränklösung wird in der Regel durch Lösen oder Suspendieren  
der Metallkomponente, vorzugsweise der Übergangsmetallkomponente,  
insbesondere der Metallocenkomplexverbindung I und gegebenenfalls  
anderen Zusatzstoffen, wie Cokatalysatoren, mit Wasser oder  
40 vorzugsweise organischen Lösungsmitteln hergestellt. Der Fachmann  
weiß, welche Metallkomponente er mit Wasser und welche er mit  
organischen Lösungsmitteln kombinieren kann.

Als organische Lösungsmittel kommen alle diejenigen in Frage in  
45 welchen die Metallkomponente praktisch vollständig oder zumindest  
zu 80 Gew.-% löslich ist. Gut geeignete Lösungsmittel sind  
beispielsweise lineare oder cyclische gesättigte, ungesättigte

14

oder vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Halogenkohlenwasserstoffe, C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Ether, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkohole oder C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Nitrile.

5 Gut geeignete aromatische Lösungsmittel sind C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Aromaten, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, o-, m- p-Xylol, die auch teilweise oder vollständig, beispielsweise mit Halogenatomen oder Alkylresten substituiert sein können.

10 Weiterhin sind gut geeignet C<sub>5</sub>- bis C<sub>20</sub>-aliphatische oder alicyclische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, n-Hexan, n-Heptan, iso-Decan.

Beispiele für geeignete C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Ether sind Diethylether, Di-  
15 tert-butylether, Diphenylether, 1,4-Dioxan und THF. Beispiele für gut geeignete C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkohole sind Methanol, Ethanol, n-Butanol, Isopropanol, t-Butanol und Phenol.

Es können auch Mischungen der organischen Lösungsmittel verwendet  
20 werden.

Die Tränklösung kann außer dem Lösungsmittel die Metallkomponente als einzige wesentliche Komponente enthalten oder aber die Metallkomponente und gegebenenfalls einen oder mehrere Zusatz-  
25 stoffe, wie metalloceniumionenbildende Verbindungen B) und/oder Organometallverbindungen C).

Die Tränklösung kann eine oder mehrere unterschiedliche Metallkomponenten A), vorzugsweise Metallocenkomplexe I, enthalten.

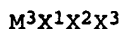
30

Im Falle der Übergangsmetallverbindungen A), vorzugsweise der Organoübergangsmetallverbindungen A), insbesondere im Falle der Metallocenkomplexe I enthält die Tränklösung vorzugsweise noch metalloceniumionenbildende Verbindungen B) und/oder Organometall-  
35 verbindungen C) als Zusatzstoffe.

Die metalloceniumionenbildenden Verbindungen B) sind in der Regel neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit starken lewis-sauren Kationen oder Brönsted-Säuren als Kation, sowie Alumoxane.

40

Starke, neutrale Lewissäuren als Komponente B) sind Verbindungen der allgemeinen Formel II



II

45 in der



## 15

M<sup>3</sup> ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

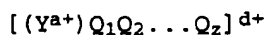
X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> und X<sup>3</sup>

- 5 für Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

10

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel II, in der X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> und X<sup>3</sup> gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

- 15 Ionische Verbindungen als Komponente B) mit starken lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel III



III

20 in denen

Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,

25

Q<sub>1</sub> bis Q<sub>z</sub> für einfach negativ geladene Reste wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>28</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

30

35 a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und

z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,

d der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

40

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen.

45

1:6

gen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Ionische Verbindungen als Komponente B) mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.

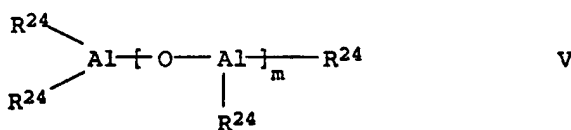
Die Menge an metalloceniumionenbildende Verbindung beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf die Übergangsmetallkomponente A)

Die Komponente B) kann auch ein Aluminoxan sein oder dieses enthalten.

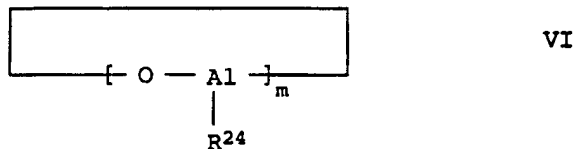
15

Besonders geeignet als kationenbildende Verbindung B) sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel V oder VI

20



25

30 wobei R<sup>24</sup>

eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

35 Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US A 4,794,096 beschrieben.

40 In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen

45 vorliegen.

## 17

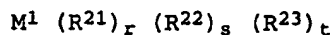
Weiterhin können als Komponente B) Aryloxyalumoxane, wie in der US-A 5,391,793 beschrieben, Aminoaluminoxane, wie in der US-A 5,371,260 beschrieben, Aminoaluminoxanhydrochloride, wie in der EP-A 633 264 beschrieben, Siloxyaluminoxane, wie in der EP-A 621 279 beschrieben, oder Mischungen daraus eingesetzt werden.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Übergangsmetallverbindung A) und die oligomere Alumoxanverbindung in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren Alumoxanverbindung und dem Übergangsmetall aus der Übergangsmetallverbindung A) im Bereich von 1:1 bis  $10^6:1$ , vorzugsweise 1:1 bis  $10^4:1$ , insbesondere im Bereich von 1:1 bis  $10^3:1$ , liegt.

15

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann als Komponente C) gegebenenfalls noch eine Organometallverbindung, vorzugsweise eine Metallverbindung der allgemeinen Formel IV

20



IV

in der

25  $M^1$ 

ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

30  $R^{21}$ 

Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

35  $R^{22}$  und  $R^{23}$ 

Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

40 r

eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

s und t

45

ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe  $r+s+t$  der Wertigkeit von  $M^1$  entspricht,

## 18

enthalten. Liegt die Komponente C) zusammen mit A) und/oder B) vor, so ist sie für diesen Fall nicht identisch mit den Komponenten A) und insbesondere B).

- 5 Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel IV sind diejenigen bevorzugt, in denen

M<sup>1</sup> Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

- 10 R<sup>21</sup> bis R<sup>23</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl stehen.

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel IV sind n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium, n-Butyl-n-heptyl-Magnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium,

- 15 Triethylaluminium und Trimethylaluminium.

Wenn die Komponente C) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer Menge von 800:1 bis 1:1, insbesondere 500:1 bis 50:1 (molares Verhältnis von M<sup>1</sup> aus IV zu Übergangsmetall M aus I)

- 20 im Katalysatorsystem enthalten.

Enthält die Tränklösung außer dem Lösungsmittel lediglich die Metallkomponente A) als wesentliche Komponente, wird in der Regel die erfindungsgemäße trägerfixierte Katalysatorkomponente

- 25 zunächst isoliert und dann, entweder in Gegenwart der umzusetzenden Substrate, wie Monomere, oder in deren Abwesenheit durch Zusatz der Komponenten B) und/oder C) aktiviert.

- Als Trägermaterialien des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems  
30 werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die einen Teilchendurchmesser im Bereich von 0,1 bis 1000 µm aufweisen, bevorzugt von 10 bis 300 µm, insbesondere von 30 bis 70 µm. Geeignete organische Träger sind beispielsweise feinteilige Polymerisate, z.B. feinteiliges Polyethylen oder feinteiliges Polypropylen. Als anorganische Träger sind z.B. Aluminiumtrioxid, Siliziumdioxid, Titandioxid oder deren Mischoxide, Aluminiumphosphat oder Magnesiumchlorid geeignet. Bevorzugt kommen Kieselgele der Formel SiO<sub>2</sub> · a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zum Einsatz, worin a für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 0,5, steht. Die  
35 Trägerpartikel können in granulärer Form sowie sprühgetrocknet in mikroskopischer Form verwendet werden. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich, z.B. Silica Gel 332 der Fa. Grace oder ES 70 X der Fa. Crosfield.

- 45 Bevorzugte anorganische Trägermaterialien sind saure, anorganische Metall- oder Halbmetail-Oxide mit sehr hoher Porosität, die zum Beispiel in der älteren Deutschen Patentanmeldung

## 19

197 20 980.7, insbesondere auf Seite 3, Zeilen 45 bis Seite 5, Zeile 11 beschrieben werden.

Die Trägermaterialien können thermisch oder chemisch (z.B. mit 5 Metallalkylverbindungen) vorbehandelt sein, um ein bestimmtes Eigenschaftsprofil des Trägers (z.B. Wasser- und/oder OH-Gruppengehalt) zu erzielen.

Das Porenvolumen der eingesetzten Trägersubstanzen liegt im 10 allgemeinen im Bereich von 0,1 ml/g bis 10,0 ml/g, vorzugsweise im Bereich von 0,5 ml/g bis 3,0 ml/g. Das Porenvolumen kann nach der Methode der Stickstoffadsorption nach DIN 66131 oder Quecksilber- Porosimetrie nach DIN 66133 bestimmt werden.

15 Die Trägersubstanzen können durch Ausheizen bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 1200°C, vorzugsweise im Bereich von 80 bis 800°C thermisch getrocknet werden. Sie können zusätzlich oder alternativ durch Einwirkenlassen von Organometallverbindungen der Formel IV, insbesondere Aluminiumtri-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylen, wie Triiso- 20 butylaluminium und/oder Aluminoxanen der Formel V und/oder VI chemisch vorbehandelt werden.

Vorzugsweise verwendet man Silicagele mit den definierten Kenngrößen als Trägersubstanzen.

25

Das erfindungsgemäße Tränkungsverfahren zeichnet sich unter anderem dadurch aus, daß die Tränklösung, deren Zusammensetzung bereits beschrieben wurde, in einer gerichteten Strömung die Trägersubstanz-Partikel, ebenfalls bereits beschrieben, durch- 30 strömt. Es ergibt sich zum einen eine Strömung zwischen den einzelnen Trägersubstanz-Partikeln, darüber hinaus aber auch eine Strömung durch die Partikel. Hierdurch wird der Stofftransport aus der Tränklösung auf die innere Oberfläche des Trägermaterials verbessert.

35

Im Gegensatz hierzu dringt nach derzeitigem Kenntnisstand bei den eingangs genannten Trägerungsverfahren des Standes der Technik die Tränklösung von allen Seiten gleichmäßig in das Partikel ein, wobei es zur Ausbildung von Konzentrationsgradienten kommt.

40

Das erfindungsgemäße Tränkverfahren kann in verschiedenen Variationen ausgeführt werden. Ein in der Regel säulenförmiges oder zylindrisches oder rohrförmiges Reaktionsgefäß mit Zu- und Ablauf- 45 vorrichtung, vergleichbar mit einer "Chromatographiesäule", wird mit der Trägersubstanz bis zu einer bestimmten Höhe gefüllt.

## 20

Variante A): Die Tränklösung wird auf die Oberfläche des Trägermaterials gegeben und bei geöffneter Ablaufvorrichtung durch das Trägermaterial hindurchströmen lassen.

5

Variante B): Die gesamte Tränklösung wird bei geschlossener Ablaufvorrichtung auf die Oberfläche des Trägermaterials gegeben, läuft aber noch nicht ab. Die Mischung wird kurz aufgerührt und dann wird die Tränklösung durch das Trägermaterial hindurchströmen lassen.

10

Variante C): Die gesamte Tränklösung wird auf die Oberfläche des Trägermaterials gegeben. Ein Teil der Tränklösung wird bei geöffneter Ablaufvorrichtung durch das Trägermaterial strömen lassen, dann wird die Ablaufvorrichtung geschlossen, die Mischung gerührt und dann die Tränklösung vollständig durch das Trägermaterial abgelassen.

15

20

Bei jeder Variante A) bis C) kann der getränkte Katalysator, vorzugsweise nachdem kein Lösungsmittel mehr abläuft, noch 0,1 bis 100 h, vorzugsweise 0,5 bis 24 h stehen gelassen werden, wobei nach derzeitigem Kenntnisstand das Porenvolumen noch mit der Tränklösung gefüllt ist.

25

Die Tränklösung fließt in der Regel durch Eigendruck durch die Trägersubstanz hindurch. Es ist jedoch auch möglich einen Druck im Bereich von 1 bis 1000 mbar auf die Flüssigkeitssäule der Tränklösung einwirken zu lassen. Die Fließrate der Tränklösung liegt im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 100,0 ml/(g Trägersubstanz x h), vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 50,0 ml/(g Trägersubstanz x h).

30

In der Regel wird der Katalysator oder die Katalysatorvorstufe durch Nachspülen mit einem oder mehreren niedrigsiedenden Lösungsmitteln gewaschen. Bevorzugt sind dabei Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische, in denen das oder die Metallocene und/oder die Zusatzstoffe B) und/oder C) schlechter löslich sind als in der Tränklösung. Anschließend wird der Katalysator oder die Katalysatorvorstufe als Suspension ausgetragen oder mit üblichen Verfahren, wie Anlegen eines Unterdrucks oder Durchströmen eines Inertgases, wie Stickstoff, getrocknet. Er fällt dann in rieselfähiger Form an.

45

## 21

In der Regel beträgt das Volumen der Tränklösung mindestens das 1,5fache des Porenvolumens des eingesetzten, chemisch unbehandelten Trägers. Vorzugsweise beträgt das Volumen der Tränklösung das dreifache bis 10 fache des Porenvolumens des chemisch  
5 unbehandelten Trägers. Das Porenvolumen kann mit der Methode der Stickstoff-Adsorption (DIN 66131) oder Quecksilber Porosimetrie (DIN 66133) bestimmt werden.

Als Trägersubstanz kann auch ein Ziegler-Katalysatorfeststoff,  
10 üblicherweise auf Basis Titan oder ein Phillips-Katalysator, üblicherweise auf Basis Cr, verwendet werden. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in Angew. Chemie 92, 869 - 87 (1980); EP-A 45975; EP-A 45977; EP-A 86473; EP-A 171200; EP-A 429937; DE-A 4132894; GB-A 2111066; US 4,220,554;  
15 US 4,339,054; US 4,472,524; US 4,473,660; US-A 4,857,613 beschrieben. Wenn ein Ziegler- oder Phillips-Katalysatorfeststoff als Trägermaterial verwendet wird, erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren einen Mehrzentrenkatalysator, in welchem chemisch unterschiedliche Metalle oder Metallkomplexfragmente  
20 vorhanden sind.

Im erfindungsgemäßen Tränkverfahren wird üblicherweise die gesamte Tränklösung, gegebenenfalls unter Benutzung der erwähnten Varianten A, B oder C, durch die Trägersubstanz strömen gelassen  
25 und der Katalysator isoliert. Das eluierte Lösungsmittel oder die an Komponenten A) bis C) verarmte Tränklösung kann weiterverwendet werden. In der an den Komponenten A) bis C) verarmten Tränklösung kann die ursprüngliche Konzentration der Komponenten A) bis C) wieder hergestellt werden, beispielsweise durch Zusatz der  
30 Komponenten oder durch Eindampfen der Lösung (Rezyklierung). Diese Tränklösung kann dann wieder zur Tränkung verwendet werden.

Dieses Verfahren kann kontinuierlich, vorzugsweise jedoch diskontinuierlich betrieben werden.

35

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Trägerkatalysatoren oder Trägerkatalysatorkomponenten zeichnen sich durch eine unterschiedliche Beladungshöhe der einzelnen Träger-  
substanz-Partikel aus, wobei jedoch praktisch keine unbeladenen  
40 Trägerpartikel nachweisbar sind. Unter der Beladungshöhe wird hierbei die Konzentration der erfindungsgemäß eingesetzten Metallkomponente in den einzelnen Trägerpartikeln verstanden. Das bedeutet, die erhältlichen Trägerkatalysatoren oder Trägerkatalysatorkomponenten setzen sich üblicherweise aus Fraktionen von  
45 Trägerkatalysatorpartikeln oder Trägerkatalysatorkomponentenpar-

## 22

tikeln zusammen, welche einen signifikant unterschiedlichen Metallkomponentengehalt haben.

Diesen Sachverhalt nennt man im folgenden Beladungshöhenverteilung.

Es war überraschend, daß ein solcher "heterogener" (bezogen auf die Metallkomponentenkonzentration der Fraktionen) Trägerkatalysator oder Trägerkatalysatorkomponente eine gute Verfahrenstauglichkeit, beispielsweise bei Polymerisationsverfahren zeigte.

Sowohl die integrale Beladungshöhe, d. h. die Summe der auf dem eingesetzten Trägermaterial aufgetragenen Metallkomponente, als auch die Beladungshöhenverteilung kann in weiten Grenzen durch die Ausgangskonzentrationen an Metallkomponente und gegebenenfalls eingesetzten Zusatzstoffen in der Tränklösung, das eingesetzte Volumen der Tränklösung sowie die Wahl des Lösungsmittels eingestellt werden.

20

Zur Analyse der Beladungshöhenverteilung, vergleiche hierzu Beispiele 10 und 11, werden zunächst an verschiedenen Stellen der Fließstrecke der Tränklösung die Beladungshöhe der Katalysatorpartikel gemessen. Für eine empirisch gewählte Funktion vom Typ  $f(x) = a \exp(-bx) + c$  (mit  $x$ : Fließstrecke;  $f(x)$ : Beladungshöhe in  $\mu$  mol Metalloccen (oder Metallkomponente) / g Katalysator) werden die Koeffizienten  $a$ ,  $b$  und  $c$  bestimmt, mit denen die Funktion bestmöglich an die Meßpunkte angepaßt ist. Aus diesem mathematischen Zusammenhang von Beladungshöhe und Fließstrecke für den Trägerkatalysator erhält man durch Umformen und Normierung eine Verteilungsfunktion  $P(x)$  für die Beladungshöhe ( $x$ : Beladungshöhe) vom Typ  $P(x) = \alpha \ln(x-c)$  [ $\alpha$ : Normierungskoeffizient] und durch Ableitung die entsprechende (Wahrscheinlichkeits-) Dichtefunktion  $p(x) = \alpha/(x-c)$ . Mit Hilfe dieser Dichtefunktion kann man dann das 1. Moment (arithmetisches Mittel)  $\mu_1$  der Beladungshöhenverteilung,

$$\mu_1 = \langle x \rangle = \int_a^b x p(x) dx$$

[ $a$ : Minimale Beladung, d.h. Messwert für 50 mm Fließstrecke

40

$b$ : Maximale Beladung, d.h. Messwert für 0 mm Fließstrecke]

ihre Varianz  $\text{Var}(x)$ ,

45



23

$$\text{Var}(x) = \langle x^2 \rangle - \mu_1^2$$

$$\text{mit } \langle x^2 \rangle = \int_a^b x^2 p(x) dx$$

[a,b: s. oben]

die Standardabweichung  $\sigma$

5

$$\sigma = (\text{Var}(x))^{0.5}$$

und die Schiefe  $s$

$$10 \quad s = \langle ((x - \mu_1)/\sigma)^3 \rangle = \sigma^{-3} \int_a^b (x - \mu_1)^3 p(x) dx \quad [a,b: s. oben]$$

bestimmen. Hierfür werden die Integrale numerisch nach der Sehn-Trapez-Formel berechnet (Schrittweite: 1/10000 des Gesamtintervalls).

15

Bevorzugte metallhaltige Trägerkatalysatoren weisen eine asymmetrische Beladungshöhenverteilung auf. Deren Beladungshöhenverteilung hat eine Standardabweichung von mindestens 1 % des 1. Momentes der Verteilung, sowie eine Schiefe  $s$ , die die Bedingung

$$20 \quad s^2 > 0,0001 \text{ erfüllt. Besonders bevorzugte metallhaltige Trägerkatalysatoren erfüllen die Bedingung } s > +0,01.$$

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Trägerkatalysatoren können auch vorpolymerisiert werden.

25

Es war überraschend, daß ein solcher "heterogener" (bezogen auf die Metallkomponentenkonzentration der Fraktionen) Trägerkatalysator oder Trägerkatalysatorkomponente eine gute Verfahrenstauglichkeit, beispielsweise bei Polymerisationsverfahren

30 zeigte.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem wird im allgemeinen zur Polymerisation von Monomeren mit C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung eingesetzt. Dabei kann die C-C-Doppelbindung oder die

35 C-C-Dreifachbindung oder beide sowohl terminal als auch innerständig, sowohl exocyclisch als auch endocyclisch angeordnet sein. Bevorzugte Monomere mit C-C-Dreifachbindung sind  $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Alk-1-ine, wie Ethin, Propin, 1-Butin, 1-Hexin und weiterhin Phenylacetylen. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von  $C_2$ - bis  $C_{12}$ -Alk-1-enen eingesetzt. Als  $C_2$ - bis  $C_{12}$ -Alk-1-ene sind Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, 4-Methyl-pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en oder Oct-1-en sowie vinylaromatische Monomere wie Styrol, p-Methylstyrol oder 2,4-Dimethylstyrol oder Gemische aus

45 diesen  $C_2$ - bis  $C_{12}$ -Alk-1-enen bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Homo- oder Copolymerisate des Ethylens oder des Propylens, wobei der Anteil an Ethylen oder an Propylen in den Copolymerisaten

## 24

mindestens 50 Mol-% beträgt. Bei den Copolymerisaten des Ethylens sind diejenigen bevorzugt, die als weitere Monomere Propylen, But-1-en, Hex-1-en oder Oct-1-en oder deren Mischungen enthalten. Bei den Copolymerisaten des Propylens handelt es sich insbesondere um solche Copolymerisate, die als weitere Monomere Ethylen oder But-1-en oder deren Mischungen enthalten.

Vorzugsweise werden mit dem erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren solche Polymerisate hergestellt, die

10

50 bis 100 Mol-% Ethylen und  
0 bis 50 Mol-%, insbesondere 0 bis 30 Mol-% C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alk-1-ene  
enthalten.

15

Bevorzugt sind auch solche Polymerisate, die

50 bis 100 Mol-% Propylen,  
0 bis 50 Mol-%, insbesondere 0 bis 30 Mol-% Ethylen und  
20 0 bis 20 Mol-%, insbesondere 0 bis 10 Mol-% C<sub>4</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alk-1-ene  
aufweisen.

Die Summe der Mol-% ergibt stets 100.

25

Die Polymerisation kann in den für die Polymerisation von Olefinen üblichen Verfahren, wie Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührtes Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren, kontinuierlich oder auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Als Lösungsmittel oder Suspensionsmittel können inerte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise iso-Butan, oder aber die Monomeren selbst verwendet werden. Besonders gut geeignete Verfahren zur Herstellung der Polymerisate sind das Suspensionsverfahren und die Gasphasenverfahren  
35 (gerührte Gasphase, Gasphasenwirbelschicht).

Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Rührkessel, Schleifenreaktoren oder Wirbelbettreaktoren, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinander  
40 geschalteten Reaktoren verwenden kann (Reaktorkaskade).

Die Polymerisation mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von -50 bis 300°C, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 150°C, und bei Drücken in der Regel im Bereich von 0,5 bis 3000 bar, vorzugsweise im Bereich  
45 von 1 bis 80 bar, durchgeführt. Bei den erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren ist es vorteilhaft, die Verweilzeiten der

## 25

jeweiligen Reaktionsgemische auf 0,5 bis 5 Stunden, insbesondere auf 0,7 bis 3,5 Stunden, einzustellen. Es können bei der Polymerisation u.a. auch Antistatika sowie Molmassenregler, beispielsweise Wasserstoff, mitverwendet werden.

5

Außer zur Polymerisation läßt sich das erfindungsgemäße Katalysatorsystem auch zur stöchiometrischen oder katalytischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung verwenden, weiterhin zur Reduktion von Carbonylgruppen  $>C=O$ , oder Iminogruppen  $>C=NH$  mit Kohlen-

10 stoffresten, Hydriden oder Amiden sowie in der Diels-Alder-Reaktion und der Hydrierung von ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Heteroatom, und Heteroatom-Heteroatom-Bindungen mit Wasserstoff und/oder Hydriden verwenden.

15 In der Regel spielen sich diese Reaktionen im niedermolekularen Bereich ab und führen in der Regel zu Produkten mit einem Molekulargewicht von weniger als ca. 1000.

Die mit dem erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren erhältli-  
20 chen Polymerisate können zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern verwendet werden.

## Beispiele

25 Alle präparativen Arbeiten wurden nach Standard-Schlenktechniken in inertisierten Glasgefäßen unter  $N_2$ - oder Ar-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Beispiel 1: Chemische Trocknung von granulärem  $SiO_2$

30

1000g Kieselgel (SG 332, Mittlerer Durchmesser: 50  $\mu m$ , Porenvolumen: 1.75 ml/g, Fa. Grace; 8h bei 180°C im Vakuum (1 mbar) ausgeheizt) wurde in 5 l Toluol unter  $N_2$ -Atmosphäre suspendiert. Bei einer Temperatur von 18°C wurden 7.75 l (6.83 kg) 1.53 molare  
35 Methylaluminioxanlösung (in Toluol, Fa. Witco) über 120 Minuten zugegeben. Anschließend wurde 7 h bei RT nachgerührt, filtriert und der Filterkuchen 2x mit je 2.5 l Toluol gewaschen. Danach wurde die Trägervorstufe im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.35 kg chemisch getrocknete Vorstufe erhalten.

40

## Beispiel 2

2.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators (Lösungsvolumen = 1.85-faches des Poren-  
45 volumens)

## 26

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2cm) wurden 5 g der in Beispiel 1 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.3 ml/g) vorgelegt (ca. 5 cm Schichtdicke). In einem separaten Kolben wurden 72 mg (125  $\mu$ mol) rac.-Dimethylsilylen-  
5 bis(2-methylbenz[e]in-denyl)zirkondichlorid in 12 ml 1.53 molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 30 minütigem Nachrühren wurde die in der Schlenkfritte vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach 1h war die überstehende Lösung abgelaufen und der zurückbleibende  
10 Trägerkatalysator wurde kurz mit N<sub>2</sub> abgepreßt. Die hierbei ablaufende Tränklösung war nur noch schwach gefärbt und wurde verworfen. Der zurückbleibende Trägerkatalysator war im oberen Abschnitt tief-orange gefärbt, im unteren dagegen nur schwach. Er wurde 4x mit je 5ml Pentan ohne aufrühren gewaschen. Anschließend  
15 wurde im N<sub>2</sub>-Strom (von oben) getrocknet. Für die Polymerisation wurden ca. 2g aus dem oberen Bereich der Säule isoliert.

## 2.2: Polymerisation (1l-Autoklav)

20 In einem trockenen, N<sub>2</sub>-gespülten 1 l-Autoklaven wurden 2.5 mmol Triisobutylaluminium (TiBA; 1.25ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 6mg Stadis® 450 (10w-% bez. auf die Katalysatormasse; Stadis® 450 ist ein Produkt der Fa. DuPont) wurden 500 ml flüssiges Propen zudosiert. Anschließend  
25 wurden 60 mg des in Beispiel 2.1 hergestellten Metallocen-Trägerkatalysators über eine Schleuse mit N<sub>2</sub> eingeschossen, der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und die Polymerisation bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach 90' wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propens abgebrochen und das Produkt durch ein  
30 Bodenventil abgelassen. Es wurden 166 g Polypropylengries ohne Grobanteile erhalten (Produktivität: 2765 g PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

35 Beispiel 3: Chemische Trocknung von sprühgetrocknetem SiO<sub>2</sub> Nr. I

1000g sprühgetrocknetes Kieselgel (Mittlerer Teilchendurchmesser: 19.8  $\mu$ m; BET-Oberfläche nach DIN 66131: 333.5 m<sup>2</sup>; Porenvolumen: 1.66 ml/g; 8 h bei 180°C im Vakuum (1 mbar) ausgeheizt) wurde in  
40 5 l Toluol unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre suspendiert. Bei einer Temperatur von 18°C wurden 7.75 l (6.83 kg) 1.53 molare Methylaluminoxanlösung (in Toluol, Fa. Witco) über 120 Minuten zugegeben. Anschließend wurde 7 h bei RT nachgerührt, filtriert und der Filterkuchen 2x mit je 2.5 l Toluol gewaschen. Danach wurde die  
45 Trägervorstufe im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.38 kg chemisch getrocknete Vorstufe erhalten.

## 27

## Beispiel V1 (Vergleichsbeispiel)

V 1.1: Herstellung eines Metallocen-Trägerkatalysators (Lösungsvolumen = Porenvolumen)

5

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 5 g der in Beispiel 3 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.2 ml/g) vorgelegt (ca. 5 cm Schichtdicke). In einem separaten Kolben wurden 72 mg (125  $\mu\text{mol}$ ) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methyl-  
10 benz[e]in-denyl)zirkondichlorid in 6ml 1.53molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 30 minütigem Nachrühren wurde die in der Schlenkfritte vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach ca. 1 h war die überstehende Lösung abgelaufen und der zurückbleibende  
15 Trägerkatalysator wurde 20 h lichtgeschützt stengelassen. Danach wurde kurz mit  $\text{N}_2$  abgepreßt. Die hierbei ablaufende Tränklösung war farblos und wurde verworfen. Die Vorstufe war nur im oberen Abschnitt beladen (erkennbar an der orangen Färbung). Der untere Teil der Säule war völlig weiß. Er wurde 6x mit je 5 ml  
20 Pentan ohne aufrühren gewaschen. Anschließend wurde im  $\text{N}_2$ -Strom (von oben) getrocknet. Der Katalysator enthielt einen hohen Anteil unbeladener (weißer) Trägerpartikel.

## Beispiel 4

25

4.1. Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators (Lösungsvolumen = 4-faches des Porenvolumens)

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 30 den 2.5 g der in Beispiel 3 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.2 ml/g) vorgelegt (ca. 2.5cm Schichtdicke). In einem separaten Kolben wurden 144 mg (250  $\mu\text{mol}$ ) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methylbenz[e]in-denyl)zirkondichlorid in 12ml 1.53molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst.  
35 Nach 30 minütigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe kurz aufgerührt (ca. 30s). Nach ca. 1 h war die überstehende Lösung abgelaufen und der zurückbleibende Trägerkatalysator wurde 20 h lichtgeschützt stengelassen. Danach wurde kurz mit  $\text{N}_2$  abgepreßt. Die hierbei  
40 ablaufende Tränklösung war schwach-orange gefärbt und wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche tief-orange Färbung des Trägerkatalysators). Er wurde 6 x mit je 5 ml Pentan unter Aufrühren gewaschen. Anschließend wurde im  $\text{N}_2$ -Strom (von oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 2.75 g  
45 Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 42.8  $\mu\text{mol/g}$   $\Rightarrow$  Metallocen-Ausnutzung: >94 %).

## 28

## 4.2: Polymerisation (11-Autoklav)

Beispiel 2.2 wurde mit 48mg Trägerkatalysator aus Beispiel 4.1 wiederholt, wobei 160g Polypropylengries erhalten wurden (Produktivität: 3330g PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

Beispiel 5: Chemische Trocknung von sprühgetrocknetem SiO<sub>2</sub> Nr. II

10 1000 g sprühgetrocknetes Kieselgel (Mittlerer Teilchendurchmesser: 26 µm; BET-Oberfläche nach DIN 66131: 310m<sup>2</sup>; Porenvolumen: 1.38 ml/g; 8 h bei 180°C im Vakuum (1 mbar) ausgeheizt) wurde in 5 l Toluol unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre suspendiert. Bei einer Temperatur von 18°C wurden 7.75 l (6.83 kg) 1.53 molare Methylaluminoxan-  
15 lösung (in Toluol, Fa. Witco) über 120 Minuten zugegeben. Anschließend wurde 7 h bei RT nachgerührt, filtriert und der Filterkuchen 2 x mit je 2.5l Toluol gewaschen. Danach wurde die Trägervorstufe im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.37 kg chemisch getrocknete Vorstufe erhalten.

20

## Beispiel 6

## 6.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators

25

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 10 cm) wurden 100 g der in Beispiel 5 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.0 ml/g) vorgelegt (ca. 5 cm Schichtdicke). In einem separaten Kolben wurden 2880 mg (5 mmol) rac.-Dimethylsilylen-  
30 bis(2-methylbenz[e]in-denyl)zirkondichlorid in 240 ml 1.53 molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 30 minütigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Das durchlaufende, zunächst farblose, später  
35 zunehmend orange gefärbte Filtrat (ca. 120 ml) wurde insgesamt viermal zurückgeführt, bis die Vorstufe einheitlich orange gefärbt war. Anschließend wurde der feuchte Trägerkatalysator 48 h lichtgeschützt stehengelassen und dann kurz mit N<sub>2</sub> abgepreßt. Die hierbei ablaufende Tränklösung war orange gefärbt und für den  
40 Folgeversuch aufbewahrt. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche tief-orange Färbung des Trägerkatalysators). Er wurde 4 x mit je 200 ml Pentan unter Aufrühren gewaschen. Anschließend wurde im N<sub>2</sub>-Strom (von oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 113.9 g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 38.4 µmol/g ⇒ Metal-  
45 locen-Ausnutzung: 87.5 %).

## 29

## 6.2: Polymerisation (11-Autoklav)

Beispiel 2.2 wurde mit 53 mg Trägerkatalysator aus Beispiel 6.1 wiederholt, wobei 268 g Polypropylengries erhalten wurden  
5 (Produktivität: 5055 g PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

## 6.3. Polymerisation im kontinuierlichen Gasphasenverfahren

10 Der in Beispiel 6.1 hergestellte Metallocen-Trägerkatalysator wurde für die kontinuierliche Propen-Homopolymerisation in einem vertikal durchmischten 200 l Gasphasenreaktor eingesetzt. Der Reaktor enthält ein Bett aus feinteiligem Polymerisat und wurde bei einem konstanten Ausstoß von 20 kg/h betrieben. Der Reaktor-  
15 druck betrug 24bar und die Reaktortemperatur 60°C. Als Putzalkyl wurden 30 mmol Triisobutylaluminium pro Stunde zugefahren (1-molare Lösung in Heptan). Es wurde ein Polymergries mit einer Schüttdichte von 475 g/l, einer mittleren Partikelgröße von  $d_{avg}$  = 1.16 mm und 2 w-% Partikel mit einem Durchmesser  $d > 2$  mm er-  
20 halten (Polymerdaten:  $T_m$ : 147.8°C,  $[\eta]$ : 2.21dl/g, MFI: 4.2 g/10',  $X_L$ : 0.4 w-%). Die Katalysatorproduktivität betrug 6.2 kg PP/g Katalysator.

## Beispiel 7

25

## 7.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators mit recyklierter Tränklösung

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 6 cm)  
30 wurden 20 g der in Beispiel 5 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.0 ml/g) vorgelegt (ca. 2.5 cm Schichtdicke) und vorsichtig mit der bereits in Beispiel 6.1 eingesetzten Tränklösung überschichtet. Das durchlaufende, zunächst farblose, später schwach orange gefärbte Filtrat (ca. 80 ml) wurde insge-  
35 samt viermal zurückgeführt, bis die Vorstufe einheitlich orange gefärbt war. Anschließend wurde der feuchte Trägerkatalysator 96 h lichtgeschützt stehengelassen und dann kurz mit  $N_2$  abgepreßt. Die hierbei ablaufende Tränklösung war schwach-orange gefärbt und wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitli-  
40 che orange Färbung des Trägerkatalysators). Er wurde 3 x mit je 50 ml Pentan unter Aufrühren gewaschen. Anschließend wurde im  $N_2$ -Strom (von Oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 20.7 g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 14.3µmol/g  $\Rightarrow$  Metallocen-Ausnutzung: 5.9 % der in Beispiel 6.1 eingesetzten Menge. Gesamtausnutzung in  
45 Beispiel 6.1 und 7.1: 93.4 %).

## 30

## 7.2: Polymerisation (1l-Autoklav)

Beispiel 2.2 wurde mit 59mg Trägerkatalysator aus Beispiel 7.1 wiederholt, wobei 133 g Polypropylengries erhalten wurden  
5 (Produktivität: 2250 g PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

## Beispiel V 2 (Vergleichsbeispiel)

10 V 2.1: Herstellung eines Metallocen-Trägerkatalysators analog  
Wo 94/28034 (niedrige Metallocenbeladung)

In einem trockenen, N<sub>2</sub>-gespülten Glaskolben wurden 57.8 mg  
(0.1 mmol) rac.-Dimethyl-silylenbis(2-methylbenz[e]indenyl)zir-  
15 kondichlorid zu 13.2ml Methylaluminoxan-Lösung (1.53 molar bez.  
auf Al; 10 w-%ige Methylaluminoxan-Lösung in Toluol d. Fa. Witco)  
gegeben. Nach 30-minütigem Rühren wurden zunächst 10 ml Toluol  
und dann 10 g des in Beispiel 1 chemisch getrockneten Kieselgels  
zugegeben. Es wurde nochmals 30 Minuten nachgerührt und dann das  
20 Lösungsmittel langsam über 2 h abgezogen. Zurück blieben 11.3 g  
eines orange-farbenen, gut rieselfähigen Metallocen-Trägerkataly-  
sators (Metallocenausnutzung: 100 %).

## V 2.2: Polymerisation (1 l-Autoklav)

25

Beispiel 2.2 wurde mit 128mg Trägerkatalysator aus Beispiel V 2.1 wiederholt, wobei 215 g Polypropylengries erhalten wurden  
(Produktivität: 1680 g PP/g Katalysator).

## 30 Beispiel V 3 (Vergleichsbeispiel)

V 3.1: Herstellung eines Metallocen-Trägerkatalysators analog  
WO 94/28034 (hohe Metallocenbeladung)

35 In einem trockenen, N<sub>2</sub>-gespülten Glaskolben wurden 145 mg  
(0.25 mmol) rac.-Dimethyl-silylenbis(2-methylbenz[e]indenyl)zir-  
kondichlorid zu 15ml Methylaluminoxan-Lösung (1.53 molar bez. auf  
Al; 10 w-%ige Methylaluminoxan-Lösung in Toluol d. Fa. Witco)  
gegeben. Nach 30-minütigem Rühren wurden zunächst 10 ml Toluol  
40 und dann 10 g des in Beispiel 1 chemisch getrockneten Kieselgels  
zugegeben. Es wurde nochmals 30' nachgerührt und dann das  
Lösungsmittel langsam über 2 h abgezogen. Es wurden 11.6 g eines  
orange-farbenen, gut rieselfähigen Metallocen-Trägerkatalysators  
erhalten (Metallocenausnutzung: 100 %).

45



## 31

## V 3.2: Polymerisation (1l-Autoklav)

Beispiel 2.2 wurde mit 180mg Trägerkatalysator aus Beispiel V 3.1 wiederholt. Die Polymerisation mußte nach 37' abgebrochen werden, da der Rührer blockiert wurde. Nach dem Ablassen des restlichen Propens ließen sich 74 g Polypropylen mit teilweise grober Morphologie austragen. Nach dem Öffnen des Autoklaven fanden sich weitere 50 g Brocken, die teilweise am Rührer hafteten. Die Autoklavenwand war von einem leichten Belag überzogen  
10 (Produktivität: 690 g PP/g Katalysator).

## Beispiel V 4 (Vergleichsbeispiel)

V 4.1: Herstellung eines Metallocen-Trägerkatalysators analog  
15 WO 94/14856 (Lösungsvolumen  $\leq$  Porenvolumen)

In einem trockenen, N<sub>2</sub>-gespülten Glaskolben wurde 73 mg (0.13 mmol) rac.-Dimethyl-silylenbis(2-methylbenz[e]indenyl)zirkondichlorid vorgelegt. Anschließend wurde solange toluolische Methylaluminoxan-Lösung (1.53molar bez. auf Al; 10 w-%ige Methylaluminoxan-Lösung, Fa. Witco) zugegeben, bis das Metallocen gerade vollständig gelöst war. Hierfür wurden 6 ml benötigt. Nach 30-minütigem Rühren wurde die erhaltene Lösung dann gleichmäßig auf 5g des in Beispiel 1 chemisch getrockneten Kieselgels  
20 (Porenvolumen: 1.3 ml/g) aufgebracht. Es wurde nochmals 30 Minuten nachgerührt und dann das Lösungsmittel langsam über 2 h abgezogen. Es wurden 5.7 g eines orange-farbenen, gut rieselfähigen Metallocen-Trägerkatalysators erhalten (Metallocenausnutzung: 100 %; 22.2  $\mu$ mol Zr/g).

30

## V 4.2: Polymerisation (1 l-Autoklav)

Beispiel 2.2 wurde mit 167 mg Trägerkatalysator aus Beispiel V 4.1 wiederholt, wobei 167 g Polypropylengries erhalten wurden  
35 (Produktivität: 1000 g PP/g Katalysator).

Beispiel 8: Chemische Trocknung von sprühgetrocknetem SiO<sub>2</sub> Nr. III

20 g sprühgetrocknetes Kieselgel (Mittlerer Teilchendurchmesser: 40 45  $\mu$ m; Spez. Oberfläche: 307 m<sup>2</sup>; Porenvolumen: 1.53 ml/g; 8 h bei 180°C im Vakuum (1 mbar) ausgeheizt) wurden in 150 ml Toluol unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden 155 ml (137 g) 1.53 molare (bez. auf Al) Methylaluminoxanlösung (in Toluol, Fa. Witco) langsam zugegeben. Anschließend wurde 12 h bei  
45 RT nachgerührt, filtriert und der Filterkuchen zunächst 2 x mit je 50 ml Toluol und anschließend 2 x mit je 50 ml Pentan

## 32

gewaschen. Danach wurde die Trägervorstufe im Vakuum getrocknet. Es wurden 26.4 g chemisch getrocknete SiO<sub>2</sub>-Vorstufe erhalten.

## Beispiel 9

5

## 9.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 5 g der in Beispiel 8 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.16 ml/g) vorgelegt (ca. 5 cm Schichtdicke). In einem separaten Kolben wurden 240 mg (0.42 mmol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methylbenz[e]indenyl)zirkondichlorid in 20 ml 1.53 molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 30 minütigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Innerhalb von einer Stunde war die überstehende Tränklösung abgelaufen (zunächst farblos, später zunehmend orange gefärbt). Anschließend wurde der feuchte Trägerkatalysator 20h lichtgeschützt stengelassen und dann kurz mit N<sub>2</sub> abgepreßt. Die hierbei ablaufende restliche Tränklösung war orange gefärbt und wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche tief-orange Färbung des Trägerkatalysators). Er wurde 4 x mit je 10 ml Pentan unter Aufrühren gewaschen. Anschließend wurde im N<sub>2</sub>-Strom (von Oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 5.6 g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 62.5 µmol/g ⇒ Metallocen-Ausnutzung: 84.1 %).

## 9.2: Polymerisation (10 l-Autoklav)

30

In einem trockenen mit Stickstoff gespülten 10 l-Autoklaven wurden nacheinander 100 g Polypropylengries und 9 ml einer 2-molaren Triisobutylaluminium-Lösung in Heptan und 1 ml einer 2-molaren Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung in Heptan gegeben. Anschließend wurden 210 mg des in 9.1 hergestellten Metallocen-Trägerkatalysators im Stickstoffgegenstrom unter Rühren in den Autoklav gefüllt, dieser verschlossen und bei 25°C und einer Rührerdrehzahl von 350 U/min mit 7.0 l flüssigem Propen befüllt. Anschließend wurde die Temperatur schrittweise auf 65°C erhöht, wobei der Innendruck auf 26-28 bar anstieg. Dann wurde 90' bei 65°C und 250 - 300 U/min polymerisiert.

Nach beendeter Polymerisation wurde über 15' auf Atmosphärendruck entspannt und das entstandene Polymerisat im Stickstoffstrom ausgetragen. Es wurden 2589 g Polypropylengries erhalten

## 33

(Produktivität: 12330 g PP/g Kat.). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

## Beispiel V 6 (Vergleichsbeispiel)

5

V 6.1: Herstellung eines Metallocen-Trägerkatalysators  
(Fällungsmethode analog WO 98/01481)

6.6 g des in Beispiel 8 chemisch getrockneten SiO<sub>2</sub>-Trägers wurden  
10 zu einer Lösung von 300 mg ) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methyl-  
benz[e]indenyl)zirkondichlorid in 68ml 1.53molarer (bez. auf Al)  
MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gegeben  
und bei RT gerührt. Nach 24 h wurden langsam 165 ml iso-Dodekan  
zugetropft. Anschließend wurde weitere 2 h gerührt, der orange-  
15 farbene Feststoff abfiltriert, zweimal mit je 50 ml Pentan  
gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Die Ausbeute betrug  
8.3 g Metallocen-Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 43.9 µmol/g ⇒  
Metallocen-Ausnutzung: 70 %).

## 20 V 6.2: Polymerisation (10 l-Autoklav)

Die Polymerisation wurde analog zu Beispiel 9.2 mit 238 mg des in  
V 6.1. hergestellten Trägerkatalysators durchgeführt. Es wurden  
2870 g Polypropylengries erhalten (Produktivität: 12050 g PP/g  
25 Kat.). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine  
Beläge oder Brocken.

Vergleich von V6 mit Beispiel 9 zeigt, daß das erfindungsgemäße  
Verfahren zu einer besseren Ausnutzung des Metallocens führt.

30

## Beispiel 10

10.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerka-  
talsator

35

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm)  
wurden 5 g der in Beispiel 5 hergestellten Vorstufe (Poren-  
volumen: 1.0 ml/g) vorgelegt (ca. 5 cm Schichtdicke). In einem  
separaten Kolben wurden 144 mg (250 µmol) rac.-Dimethylsilylen-  
40 bis(2-methylbenz[e]indenyl)zirkondichlorid in 12ml 1.53molarer  
(bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in  
Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in  
die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig  
überschichtet. Nach dem die überstehende Tränklösung abgelaufen  
45 war, wurden die farblos abgelaufenen, ersten 5 ml erneut auf die  
Säule gegeben. Nach dem erneuten Abfließen der Tränklösung wurde  
der zurückbleibende Trägerkatalysator 20 h lichtgeschützt stehen-

## 34

gelassen. Danach wurde kurz mit  $N_2$  abgepreßt. Die hierbei ablaufende Tränklösung war orange gefärbt und wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche tief-orange Färbung des Trägerkatalysators). Es wurde 3 x mit je 10 ml Pentan  
 5 ohne Aufrühren gewaschen. Anschließend wurde im  $N_2$ -Strom (von Oben) getrocknet und es wurden je eine Katalysatorprobe von der Oberfläche (Probe 10a: Fließstrecke der Tränklösung ca. 0 mm), der Mitte (Probe 10b: Fließstrecke der Tränklösung ca. 25 mm) und dem unteren Bereich unmittelbar oberhalb des Frittenbodens (Probe  
 10 10c: Fließstrecke d. Tränklösung ca. 50 mm) genommen. Es wurden folgende Beladungen gefunden:

10a: 0.36 w-% Zr/g  $\Rightarrow$  39.5  $\mu$ mol Metalloen/g Katalysator

10b: 0.31 w-% Zr/g  $\Rightarrow$  34.0  $\mu$ mol Metalloen/g Katalysator

15 10c: 0.30 w-% Zr/g  $\Rightarrow$  32.9  $\mu$ mol Metalloen/g Katalysator

Für den durchmischten Katalysator (5.5 g) wurde ein mittlerer Zr-Gehalt von 0.32 w-% bestimmt (35.4  $\mu$ mol Metalloen/g Katalysator  $\Rightarrow$  Metalloenausnutzung: 78 %).

20

Aus der gefundenen Beladungshöhenverteilung wurden die Standardabweichung des Mittelwerts und die Schiefe  $s$  der Beladungshöhenverteilung für den Trägerkatalysator abgeleitet.

25 Für eine Funktion

$$f(x) = a \exp(-bx) + c \quad (\text{mit } x = \text{Fließstrecke})$$

wurden die Koeffizienten  $a$ ,  $b$  und  $c$  bestimmt, mit denen sich ein  
 30 Kurvenverlauf durch die drei oben angegebenen Meßpunkte ergibt (Fig. 1). Aus diesem mathematischen Zusammenhang von Beladungshöhe und Fließstrecke für den Trägerkatalysator ergab sich als 1. Moment (arithmetisches Mittel)  $\mu_1 = 34,7 \mu\text{mol/g}$ , als Standardabweichung  $\sigma = 1,76 \mu\text{mol/g}$  (5,1 % bezogen auf  $\mu_1$ ) und als Schiefe  
 35  $s = 1,049$ .

10.2: Polymerisation (1 l-Autoklav)

Beispiel 2.2 wurde mit 45 mg Trägerkatalysator aus Beispiel 10.1  
 40 wiederholt, wobei 194 g Polypropylengries erhalten wurden (Produktivität: 4310 g PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

45

## Beispiel 11

Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysator

- 5 In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 5 g der in Beispiel 5 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.0 ml/g) vorgelegt (ca. 5 cm Schichtdicke). In einem separaten Kolben wurden 240 mg (416  $\mu\text{mol}$ ) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methylbenz[e]indenyl)zirkondichlorid in 20ml 1.53 molarer
- 10 (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach dem die überstehende Tränklösung abgelaufen war, wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 72 h lichtge-
- 15 schützt stehengelassen. Danach wurde kurz mit  $\text{N}_2$  abgepreßt. Die hierbei ablaufende Tränklösung war orange gefärbt und wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche tief-orange Färbung des Trägerkatalysators). Es wurde 3 x mit je 10 ml Pentan ohne Aufrühren gewaschen. Anschließend wurde im
- 20  $\text{N}_2$ -Strom (von oben) getrocknet und es wurden je eine Katalysatorprobe von der Oberfläche (Probe 11a: Fließstrecke der Tränklösung ca. 0 mm), der Mitte (Probe 11b: Fließstrecke der Tränklösung ca. 25 mm) und dem unteren Bereich unmittelbar oberhalb des Frittenbodens (Probe 11c: Fließstrecke d. Tränklösung ca. 50 mm)
- 25 genommen. Es wurden folgende Beladungen gefunden:

11a: 0.68 w-% Zr/g  $\Rightarrow$  74.6  $\mu\text{mol}$  Metallocen/g Katalysator

11b: 0.49 w-% Zr/g  $\Rightarrow$  53.7  $\mu\text{mol}$  Metallocen/g Katalysator

11c: 0.36 w-% Zr/g  $\Rightarrow$  39.5  $\mu\text{mol}$  Metallocen/g Katalysator

30

Für den durchmischten Katalysator (5.6 g) wurde ein mittlerer Zr-Gehalt von 0.50 w-% bestimmt (54.8  $\mu\text{mol}$  Metallocen/g Katalysator  $\Rightarrow$  Metallocenausnutzung: 74 %).

- 35 Aus der gefundenen Beladungshöhenverteilung wurden die Standardabweichung des Mittelwerts und die Schiefe s der Beladungshöhenverteilung für den Trägerkatalysator abgeleitet.

Für eine Funktion

40

$$f(x) = a \exp(-bx) + c \quad (\text{mit } x = \text{Fließstrecke})$$

- 45 wurden die Koeffizienten a, b und c bestimmt, mit denen sich ein Kurvenverlauf durch die drei oben angegebenen Meßpunkte ergibt (Fig. 2). Aus diesem mathematischen Zusammenhang von Beladungs-

## 36

höhe und Fließstrecke für den Trägerkatalysator ergab sich als 1. Moment (arithmetisches Mittel)  $\mu_1 = 54,8 \mu\text{mol/g}$ , als Standardabweichung  $\sigma = 10,1 \mu\text{mol/g}$  (18,4 % bezogen auf  $\mu_1$ ) und als Schiefe  $s = 0,262$ .

5

Beispiel 12: Chemische Trocknung von sprühgetrocknetem  $\text{SiO}_2$  Nr. IV

1000 g sprühgetrocknetes Kieselgel (Mittlerer Teilchendurchmesser:  $46 \mu\text{m}$ ; Spez. Oberfläche:  $311 \text{ m}^2$ ; Porenvolumen:  $1.56 \text{ ml/g}$ ;  
10 8 h bei  $180^\circ\text{C}$  im Vakuum (1 mbar) ausgeheizt) wurde in 5 l Toluol unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre suspendiert. Bei einer Temperatur von  $18^\circ\text{C}$  wurden 7.75 l (6.83 kg) 1.53 molare Methylaluminloxanlösung (in Toluol, Fa. Witco) über 120 Minuten zugegeben. Anschließend wurde 7 h bei RT nachgerührt, filtriert und der Filterkuchen 2 x mit je  
15 2.5 l Toluol gewaschen. Danach wurde die Trägervorstufe im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.36 kg chemisch getrocknete Vorstufe erhalten.

Beispiel 13

20

13.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm)  
25 wurden 4.9 g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen:  $1.15 \text{ ml/g}$ ) vorgelegt (ca. 5 cm Schichtdicke). In einem separaten Kolben wurden 59 mg ( $98 \mu\text{mol}$ ) rac.-Dimethylsilylenbis(2-ethylbenz[e]indenyl)zirkondichlorid in 13 ml 1.53 molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminloxan in  
30 Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach dem die überstehende Tränklösung abgelaufen war, wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20 h lichtgeschützt stehengelassen. Danach wurde kurz mit  $\text{N}_2$  abgepreßt. Die  
35 hierbei ablaufende, gefärbte Tränklösung wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche tief-orange Färbung des Trägerkatalysators). Es wurde 3 x mit je 100 ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde im  $\text{N}_2$ -Strom (von Oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 5.4 g Trägerkatalysator (Zr-Ge-  
40 halt:  $9.8 \mu\text{mol/g} \Rightarrow$  Metallocen-Ausnutzung: 53.8 %).

45

## 37

## 13.2: Polymerisation (1 l-Autoklav)

Beispiel 2.2 wurde mit 140 mg Trägerkatalysator aus Beispiel 13.1 wiederholt, wobei 75 g Polypropylengries erhalten wurden (Produktivität: 535 g PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

## Beispiel 14

## 10 14.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 4.9 g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.15 ml/g) vorgelegt (ca. 5 cm Schichtdicke). In einem separaten Kolben wurden 58mg (98 µmol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methylbenz[e]tetrahydroindenyl)zirkondichlorid in 13ml 1.53 molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach dem die überstehende Tränklösung abgelaufen war, wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20 h lichtgeschützt stehengelassen. Danach wurde kurz mit N<sub>2</sub> abgepreßt. Die hierbei ablaufende, gefärbte Tränklösung wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche tief-orange Färbung des Trägerkatalysators). Es wurde 3x mit je 100 ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde im N<sub>2</sub>-Strom (von Oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 5.35 g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 13.2 µmol/g ⇒ Metallocen-Ausnutzung: 71.8 %).

30

## 14.2: Polymerisation (1 l-Autoklav)

Beispiel 2.2 wurde mit 160 mg Trägerkatalysator aus Beispiel 14.1 wiederholt, wobei 180 g Polypropylengries erhalten wurden (Produktivität: 1125 g PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

35

## Beispiel 15

## 40 15.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 4.9 g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.15ml/g) vorgelegt (ca. 5cm Schichtdicke). In einem separaten Kolben wurden 49 mg (98 µmol) rac.-Ethylenbis(2,4,7-trimethylindenyl)zir-kondichlorid in 13 ml 1.53 molarer

45

## 38

(bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach dem die überstehende Tränklösung abgelaufen war, wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20 h lichtgeschützt stehengelassen. Danach wurde kurz mit N<sub>2</sub> abgepreßt. Die hierbei ablaufende, gefärbte Tränklösung wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche tief-orange Färbung des Trägerkatalysators). Es wurde 3 x mit je 100 ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde im N<sub>2</sub>-Strom (von Oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 5.4 g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 16.4 µmol/g ⇒ Metallocen-Ausnutzung: 90.6 %).

## 15.2: Polymerisation (1 l-Autoklav)

Beispiel 2.2 wurde mit 160 mg Trägerkatalysator aus Beispiel 15.1 wiederholt, wobei 125 g Polypropylengries erhalten wurden (Produktivität: 781 g PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

## Beispiel 16

## 16.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators

In einer inertisierten Schlenkfritte wurden 15 g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.15 ml/g) vorgelegt. In einem separaten Kolben wurden 230 mg (375 µmol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkondichlorid in 60ml 1.53 molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10 w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach dem die überstehende Tränklösung abgelaufen war, wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20 h lichtgeschützt stehengelassen. Danach wurde kurz mit N<sub>2</sub> abgepreßt. Die hierbei ablaufende, gefärbte Tränklösung wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche rote Färbung des Trägerkatalysators). Es wurde 4 x mit je ca. 100ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde im N<sub>2</sub>-Strom (von Oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 16.4 g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 16.4 µmol/g ⇒ Metallocen-Ausnutzung: 71.9 %).

## 16.2: Polymerisation (10 l-Autoklav)

In einem trockenen, N<sub>2</sub>-gespülten 10 l-Autoklaven wurden 30mmol Triisobutylaluminium (TiBA; 15ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Stadis® 450 (Stadis®



## 39

450 ist ein Produkt der Fa. DuPont) wurden 3500g flüssiges Propen zudosiert. Anschließend wurden 750mg des in Beispiel 16.1 hergestellten Metallocen-Träger-Katalysators über eine Schleuse mit N<sub>2</sub> eingeschossen, der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und die Polymerisation bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach 90' wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propens abgebrochen und das Produkt durch ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 1610 g Polypropylengries ohne Grobanteile erhalten (Produktivität: 2150 g PP/g Katalysator). Die anschließende Inspektion des Autoklaven zeigte keine Beläge oder Brocken.

## Beispiel 17

17.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators (Beginn Co-Trägerungsreihe, reines Metallocen A))

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 7 g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.15 ml/g) vorgelegt. In einem separaten Kolben wurden 81 mg (140µmol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methylbenz[e]indenyl)zirkondichlorid in 25ml 1.53molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach dem die überstehende Tränklösung abgelaufen war, wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20h lichtgeschützt stehengelassen. Danach wurde kurz mit N<sub>2</sub> abgepreßt. Die hierbei ablaufende, gefärbte Tränklösung wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche Färbung des Trägerkatalysators). Es wurde 4x mit je ca. 100ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde im N<sub>2</sub>-Strom (von oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 7.8g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 14.3µmol/g ⇒ Metallocen-Ausnutzung: 79.4%).

35

17.2: Polymerisation (10 l-Autoklav)

In einem trockenen, N<sub>2</sub>-gespülten 10l-Autoklaven wurden 30mmol Triisobutylaluminium (TiBA; 15ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150mg Stadis® 450 (Stadis® 450 ist ein Produkt der Fa. DuPont) wurden 3500g flüssiges Propen zudosiert. Anschließend wurden 1000mg des in Beispiel 17.1 hergestellten Metallocen-Träger-Katalysators über eine Schleuse mit N<sub>2</sub> eingeschossen, der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und die Polymerisation bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach 90' wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propens abgebrochen und das Produkt durch ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 2200g Poly-

## 40

propylengries ohne Grobanteile erhalten (Produktivität: 2200g PP/g Katalysator).

Polymerdaten:  $M_n = 163000 \text{g/mol}$ ;  $M_w = 291000 \text{g/mol}$ ;  $M_w/M_n = 1.79$ ;  
5  $T_m = 145.5^\circ\text{C}$

## Beispiel 18

18.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators (Zwei unterschiedliche Metallocene, Coträgerung, Metallocenverhältnis Nr. 1)

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 7 g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.15 ml/g) vorgelegt. In einem separaten Kolben wurden 15 65 mg (113  $\mu\text{mol}$ ) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methylbenz[e]indenyl)zirkondichlorid und 18 mg (29  $\mu\text{mol}$ ) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkondichlorid in 25 ml 1.53molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde 20 die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach dem die überstehende Tränklösung abgelaufen war, wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20h lichtgeschützt stengelassen. Danach wurde kurz 25 mit  $\text{N}_2$  abgepreßt. Die hierbei ablaufende, gefärbte Tränklösung wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche Färbung des Trägerkatalysators). Es wurde 4x mit je ca. 100 ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde im  $\text{N}_2$ -Strom (von Oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 7.8 g Trägerkatalysator (Zr-Ge-30 halt: 16.4  $\mu\text{mol/g} \Rightarrow$  Metallocen-Ausnutzung: 90.3%).

## 18.2: Polymerisation (10 l-Autoklav)

In einem trockenen,  $\text{N}_2$ -gespülten 10 l-Autoklaven wurden 30mmol 35 Triisobutylaluminium (TiBA; 15ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Stadis® 450 (Stadis® 450 ist ein Produkt der Fa. DuPont) wurden 3500g flüssiges Propen zudosiert. Anschließend wurden 1100 mg des in Beispiel 18.1 hergestellten Metallocen-Träger-Katalysators über eine Schleuse 40 mit  $\text{N}_2$  eingeschossen, der Autoklav auf  $60^\circ\text{C}$  aufgeheizt und die Polymerisation bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach 90' wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propens abgebrochen und das Produkt durch ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 1400 g Polypropylengries ohne Grobanteile erhalten 45 (Produktivität: 1270g PP/g Katalysator).

## 41

Polymerdaten:  $M_n = 169000 \text{ g/mol}$ ;  $M_w = 337000 \text{ g/mol}$ ;  $M_w/M_n = 1.99$ ;  
 $T_m = 146.2^\circ\text{C}$

## Beispiel 19

5

## 19.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators (Coträgerung Metallocenverhältnis Nr. 2)

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 8.9 g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.15 ml/g) vorgelegt. In einem separaten Kolben wurden 62 mg (107  $\mu\text{mol}$ ) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methylbenz[e]indenyl)zirkondichlorid und 45 mg (72  $\mu\text{mol}$ ) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkondichlorid in 32 ml 1.53 molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach ca. 1 h wurde das abgelaufene Filtrat nochmals zurückgeführt und der Inhalt der Fritte wurde kurz aufgerührt. Nach dem erneuten Abfließen der Tränklösung wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20 h lichtgeschützt stehen gelassen. Danach wurde kurz mit  $\text{N}_2$  abgepreßt. Die hierbei ablaufende, gefärbte Tränklösung wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche Färbung des Trägerkatalysators). Es wurde 4x mit je ca. 100 ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde im  $\text{N}_2$ -Strom (von oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 9.8 g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 14.3  $\mu\text{mol/g} \Rightarrow$  Metallocen-Ausnutzung: 78%).

## 30 19.2: Polymerisation (10 l-Autoklav)

In einem trockenen,  $\text{N}_2$ -gespülten 10 l-Autoklaven wurden 30 mmol Triisobutylaluminium (TiBA; 15 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Stadis® 450 (Stadis® 450 ist ein Produkt der Fa. DuPont) wurden 3500 g flüssiges Propen zudosiert. Anschließend wurden 710 mg des in Beispiel 19.1 hergestellten Metallocen-Träger-Katalysators über eine Schleuse mit  $\text{N}_2$  eingeschossen, der Autoklav auf  $60^\circ\text{C}$  aufgeheizt und die Polymerisation bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach 90' wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propens abgebrochen und das Produkt durch ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 1000 g Polypropylengries ohne Grobanteile erhalten (Produktivität: 1400 g PP/g Katalysator).

45 Polymerdaten:  $M_n = 192000 \text{ g/mol}$ ;  $M_w = 490000 \text{ g/mol}$ ;  $M_w/M_n = 2.55$ ;  
 $T_m = 147.0^\circ\text{C}$

## 42

## Beispiel 20

## 20.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators (Coträgerung, Metallocenverhältnis Nr. 3)

5

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 7g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.15 ml/g) vorgelegt. In einem separaten Kolben wurden 32 mg (55  $\mu\text{mol}$ ) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methyl-  
10 benz[e]indenyl)zirkondichlorid und 54 mg (86  $\mu\text{mol}$ ) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkondichlorid in 25 ml 1.53molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vor-  
15 stufe vorsichtig überschichtet. Nach ca. 1h wurde das abgelaufene Filtrat nochmals zurückgeführt und der Inhalt der Fritte wurde kurz aufgerührt. Nach dem erneuten Abfließen der Tränklösung wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20 h lichtgeschützt stehen-  
20 gelassen. Danach wurde kurz mit  $\text{N}_2$  abgepreßt. Die hierbei ablaufende, gefärbte Tränklösung wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche Färbung des Trägerkatalysators). Es wurde 4x mit je ca. 100 ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde im  $\text{N}_2$ -Strom (von oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 7.7 g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 14.3  $\mu\text{mol/g}$   $\Rightarrow$  Metallo-  
25 cen-Ausnutzung: 78%).

## 20.2: Polymerisation (10 l-Autoklav)

In einem trockenen,  $\text{N}_2$ -gespülten 10 l-Autoklaven wurden 30 mmol  
30 Triisobutylaluminium (TiBA; 15 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Stadis® 450 (Stadis® 450 ist ein Produkt der Fa. DuPont) wurden 3500 g flüssiges Propen zudosiert. Anschließend wurden 660 mg des in Beispiel 20.1 hergestellten Metallocen-Träger-Katalysators über eine Schleuse  
35 mit  $\text{N}_2$  eingeschossen, der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und die Polymerisation bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach 90' wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propens abgebrochen und das Produkt durch ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 960g Polypropylengries ohne Grobanteile erhalten  
40 (Produktivität: 1450 g PP/g Katalysator).

Polymerdaten:  $M_n = 225000\text{g/mol}$ ;  $M_w = 646000\text{g/mol}$ ;  $M_w/M_n = 2.88$ ;  
 $T_m = 147.6^\circ\text{C}$

45

## 43

## Beispiel 21

21.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators (Coträgerung, Metallocenverhältnis Nr. 4)

5

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 7 g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.15ml/g) vorgelegt. In einem separaten Kolben wurden 16 mg (28  $\mu$ mol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methyl-  
10 benz[e]indenyl)zirkondichlorid und 70 mg (111 $\mu$ mol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkondichlorid in 30 ml 1.53molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vor-  
15 stufe vorsichtig überschichtet. Nach ca. 1 h wurde das abgelau- fene Filtrat nochmals zurückgeführt und der Inhalt der Fritte wurde kurz aufgerührt. Nach dem erneuten Abfließen der Tränklösung wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20 h lichtgeschützt  
20 stehengelassen. Danach wurde kurz mit N<sub>2</sub> abgepreßt. Die hierbei ablaufende, gefärbte Tränklösung wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche Färbung des Trägerkatalysators). Es wurde 4x mit je ca. 100 ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde im N<sub>2</sub>-Strom (von oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 7.8g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 13.2 $\mu$ mol/g  $\Rightarrow$  Metallo-  
25 cen-Ausnutzung: 74%).

21.2: Polymerisation (10 l-Autoklav)

In einem trockenen, N<sub>2</sub>-gespülten 10 l-Autoklaven wurden 30 mmol  
30 Triisobutylaluminium (TiBA; 15 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150mg Stadis® 450 (Stadis® 450 ist ein Produkt der Fa. DuPont) wurden 3500 g flüssiges Propen zudosiert. Anschließend wurden 670 mg des in Beispiel 21.1 hergestellten Metallocen-Träger-Katalysators über eine Schleuse mit N<sub>2</sub>  
35 eingeschossen, der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und die Polymerisation bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach 90' wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propens abgebrochen und das Produkt durch ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 1000 g Polypropylengries ohne Grobanteile erhalten  
40 (Produktivität: 1500 g PP/g Katalysator).

Polymerdaten:  $M_n = 237000 \text{ g/mol}$ ;  $M_w = 720000 \text{ g/mol}$ ;  $M_w/M_n = 3.04$ ;  
 $T_m = 148.0^\circ\text{C}$

45

## 44

## Beispiel 22

22.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators (Ende der Coträgerreihe, reines Metallocen B)

5

In einer inertisierten Schlenkfritte (Durchmesser: ca. 2 cm) wurden 7 g der in Beispiel 12 hergestellten Vorstufe (Porenvolumen: 1.15 ml/g) vorgelegt. In einem separaten Kolben wurden 88 mg (140 µmol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkondichlorid in 30ml 1.53molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Nach 10 2-stündigem Nachrühren wurde die Lösung in die Schlenkfritte gegeben und die vorgelegte Vorstufe vorsichtig überschichtet. Nach ca. 1h wurde das abgelaufene Filtrat nochmals zurückgeführt 15 und der Inhalt der Fritte wurde kurz aufgerührt. Nach dem erneuten Ablaufen der Tränklösung wurde der zurückbleibende Trägerkatalysator 20 h lichtgeschützt stehengelassen. Danach wurde kurz mit N<sub>2</sub> abgepreßt. Die hierbei ablaufende, gefärbte Tränklösung wurde verworfen. Die Vorstufe war vollständig beladen (einheitliche 20 Färbung des Trägerkatalysators). Es wurde 4x mit je ca. 100 ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde im N<sub>2</sub>-Strom (von oben) getrocknet. Die Ausbeute betrug 7.8 g Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 13.2 µmol/g ⇒ Metallocen-Ausnutzung: 74%).

25 22.2: Polymerisation (10 l-Autoklav)

In einem trockenen, N<sub>2</sub>-gespülten 10 l-Autoklaven wurden 30 mmol Triisobutylaluminium (TiBA; 15 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Stadis® 450 (Stadis® 30 450 ist ein Produkt der Fa. DuPont) wurden 3500 g flüssiges Propen zudosiert. Anschließend wurden 740mg des in Beispiel 22.1 hergestellten Metallocen-Träger-Katalysators über eine Schleuse mit N<sub>2</sub> eingeschossen, der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und die Polymerisation bei dieser Temperatur durchgeführt. Nach 90' 35 wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propens abgebrochen und das Produkt durch ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 610 g Polypropylengries ohne Grobanteile erhalten (Produktivität: 820 g PP/g Katalysator).

40 Polymerdaten: M<sub>n</sub> = 408000g/mol; M<sub>w</sub> = 1178000g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2.89; T<sub>m</sub> = 149.3°C

Beispiel 23: Chemische Trocknung von SiO<sub>2</sub> (Großmaßstab)

45 In einem trockenen, N<sub>2</sub>-gespülten 300 l Prozeßfilter wurden 20.1 kg sprühgetrocknetes Kieselgel (Mittlerer Teilchendurchmesser: 46 µm; Spez. Oberfläche: 311m<sup>2</sup>; Porenvolumen: 1.56 ml/g; 8 h bei

## 45

130°C im Vakuum (30 mbar) ausgeheizt) vorgelegt und in 75l Toluol suspendiert. Anschließend wurden 124 kg 1.53molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10w-% Methylaluminoxan in Toluol) über 2 h so zudosiert, daß die Innentemperatur 35°C nicht überstieg. Nach 5 vollständiger Zugabe wurde bei RT über Nacht nachgerührt, wozu der Prozeßfilter um 180° gedreht wurde.

Am nächsten Tag wurden Lösungsmittel und unumgesetztes MAO unter N<sub>2</sub>-Druck abfiltriert und der zurückbleibende Feststoff einmal mit 10 60l Toluol gewaschen. Anschließend wurde erneut abfiltriert und das chemisch getrocknete Kieselgel 16 h bei 35-40° Innentemperatur in einem N<sub>2</sub>-Strom getrocknet.

## Beispiel 24

15

## 24.1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallocen-Trägerkatalysators

In einem trockenen, N<sub>2</sub>-gespülten 300 l Rührbehälter wurden 0.98 kg 20 (1.7 mol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methylbenz[e]indenyl)zirkondichlorid vorgelegt und bei RT in 124 kg 1.53molarer (bez. auf Al) MAO-Lösung (Fa. Witco: 10w-% Methylaluminoxan in Toluol) gelöst. Zwei Drittel der so erhaltene Lösung wurden auf das im Prozeßfilter mit möglichst ebener Oberfläche vorgelegte, chemisch 25 getrocknete Kieselgel innerhalb von 3h aufgesprüht, wobei der Ablauf des Prozeßfilters geöffnet blieb. Das letzte Drittel der Tränklösung wurde nicht mehr aufgesprüht, sondern direkt von oben zu der überstehenden Tränklösung dosiert, ohne den vorgelegten Träger aufzuwirbeln. Nach vollständiger Zugabe der Tränklösung 30 wurde der Ablauf geschlossen, der Inhalt 15' aufgerührt und dann über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wurde der Ablauf wieder geöffnet und die restliche Tränklösung zunächst drucklos, gegen Ende dann unter leichtem N<sub>2</sub>-Druck, abfiltriert. Der zurückbleibende Feststoff wurde nach Aufsprühen von 60 l Pentan 1 h 35 gerührt. Nach dem Abfiltrieren wurde noch zweimal mit je 60 l Pentan gewaschen und der zurückbleibende Trägerkatalysator dann im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet (2h bei 35-40°C Innentemperatur und sehr langsamen Rühren). Die Ausbeute betrug 34.8 kg Metallocen-Trägerkatalysator (Zr-Gehalt: 36.2 µmol/g ⇒ Metallocen-Ausnutzung: 40 74%).

## 24.2: Polymerisation im kontinuierlichen Gasphasenverfahren

Der in Beispiel 24.1 hergestellte Metallocen-Trägerkatalysator 45 wurde für die kontinuierliche Propen-Homopolymerisation in einem vertikal durchmischten 800 l Gasphasenreaktor eingesetzt. Der Reaktor enthält ein Bett aus feinteiligem Polymerisat und wurde

## 46

bei einem konstanten Ausstoß von 100 kg/h betrieben. Der Reaktor-  
druck betrug 24 bar und die Reaktortemperatur 63°C. Als Putzalkyl  
wurden 300 mmol Triisobutylaluminium pro Stunde zugefahren (1-mo-  
lare Lösung in Heptan). Außerdem wurden 18.8 l H<sub>2</sub> pro Stunde  
5 zudosiert. Es wurde ein Polymergries mit einer Schüttdichte von  
470 g/l, einer mittleren Partikelgröße von  $d_{avg.} = 1.4$  mm und  
5.7w-% Partikel mit einem Durchmesser  $d > 2$  mm erhalten (Polymer-  
daten:  $T_m$ : 147.7°C,  $[\eta]$ : 1.36 dl/g, MFI: 33.5 g/10',  $X_L$ : 0.5w-%).  
Die Katalysatorproduktivität betrug 5.7 kg PP/g Katalysator.

10

- Beispiel V 1 belegt, daß bei zu geringem Volumen der Tränk-  
lösung kein vollständig beladener Katalysator erhältlich ist.
- Beispiele V 2 und V 3 belegen, daß das in der WO 94/28034  
beschriebene Verfahren nur bei niedriger Beladung verfahren-  
15 staugliche Katalysatoren liefert.
- Beispiel V 4 belegt, daß bei Begrenzung des Tränklösungs-  
volumen auf das verfügbare Porenvolumen keine hohen  
Beladungen realisierbar sind und der erhaltene Träger-  
katalysator zudem eine vglsw. geringe Produktivität besitzt.
- 20 • Beispiel 9 vs. V 6 belegt die bessere Wirtschaftlichkeit des  
neuen Verfahrens gegenüber dem in der EP 295312 und  
WO 98/01481 beschriebenen.
- Beispiel 7 belegt die Rezyklierbarkeit der gebrauchten  
Tränklösung
- 25 • Die Beispiele 10 und 11 belegen die unterschiedliche Beladung  
verschiedener Katalysatorpartikel und die Beeinflußbarkeit  
der Varianz der Beladungshöhenverteilung.
- Die Beispiele 13 - 16 belegen die universelle Anwendbarkeit  
des beschriebenen Verfahrens
- 30 • Die Beispiele 17 - 22 belegen die Eignung des beschriebenen  
Verfahrens für die Coträgerung unterschiedlicher Metallocene.

35

40

45



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen Träger-  
5 katalysators oder einer metallhaltigen Trägerkatalysator-  
komponente durch Tränkung einer Trägersubstanz mit einer  
Tränklösung, die die Metallkomponente enthält, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Tränklösung die Trägersubstanz  
durchströmt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Metallkomponente eine Übergangsmetallverbindung ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß  
15 die Metallkomponente eine Organoübergangsmetallverbindung  
ist.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich-  
net, daß die Metallkomponente eine Metallocenverbindung ist.
- 20 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeich-  
net, daß die Trägersubstanz eine anorganische Verbindung ist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeich-  
25 net, daß das Volumen der Tränklösung größer als das dreifache  
Porenvolumen der verwendeten Trägersubstanz ist.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeich-  
net, daß die Trägersubstanz-Partikel während sie von der  
30 Tränklösung durchströmt werden praktisch in Ruhe sind.
8. Metallhaltiger Trägerkatalysator, erhältlich nach einem  
Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.
- 35 9. Metallhaltiger Trägerkatalysator mit einer asymmetrischen  
Beladungshöhenverteilung, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Beladungshöhenverteilung eine Standardabweichung von  
mindestens 1 % des 1. Momentes der Verteilung aufweist, sowie  
eine Schiefe  $s$ , die die Bedingung  $s^2 \geq 0,0001$  erfüllt.
- 40 10. Metallhaltiger Trägerkatalysator mit einer asymmetrischen  
Beladungshöhenverteilung, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Beladungshöhenverteilung eine Standardabweichung von minde-  
stens 1 % des 1. Moments der Verteilung aufweist, sowie eine  
45 Schiefe  $s$ , die die Bedingung  $s \geq +0.01$  erfüllt.

## 48

11. Metallhaltiger Trägerkatalysator nach den Ansprüchen 9 bis 10, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.
- 5 12. Verfahren zur Herstellung von Polymeren, welchen Monomeren mit C-C-Doppelbindung und/oder C-C-Dreifachbindung zugrunde liegen, durch Polymerisation dieser Monomeren in Gegenwart eines metallhaltigen Trägerkatalysators oder einer metallhaltigen Trägerkatalysatorkomponente, die erhältlich sind  
10 nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 7.
13. Verwendung eines metallhaltigen Trägerkatalysators oder einer metallhaltigen Trägerkatalysatorkomponente, die erhältlich sind nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 7 zur  
15 Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kovalenzbindungen oder Kohlenstoff-Heteroatom-Kovalenzbindungen.

20

25

30

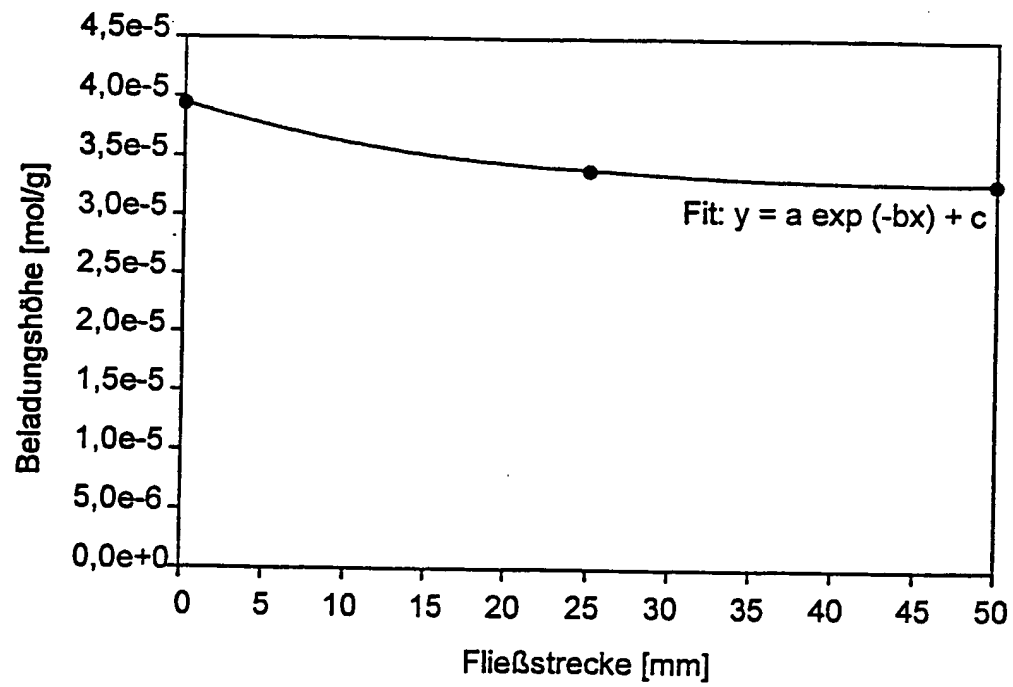
35

40

45

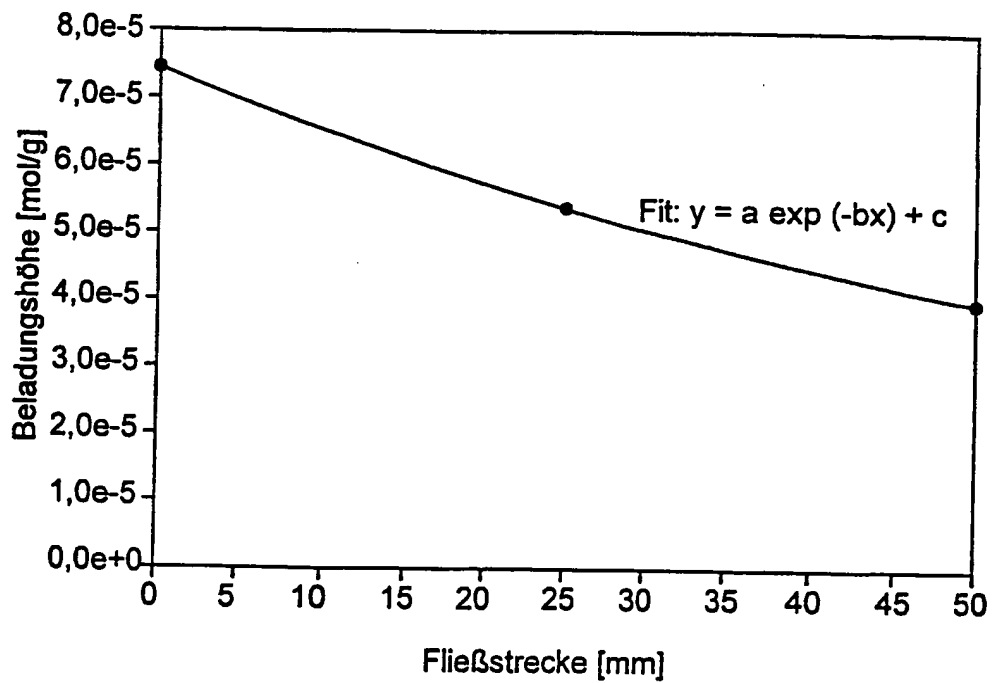
1/2

FIG.1



2/2

FIG.2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/04906

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F4/02 C08F10/00 B01J37/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 16093 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC ;HOECHST AG (DE)) 30 May 1996 (1996-05-30) page 1, line 34 -page 2, line 7 page 3, line 11 - line 17 page 6, line 12 -page 7, line 25 page 9, line 11 - line 21 example 3 ---	1-8, 11-13
X	US 4 292 205 A (BOWES EMMERSON) 29 September 1981 (1981-09-29) claims 1,5,6,8 example 1 ---	1,5,8
X	US 4 072 630 A (DOUGLAS WALTER M) 7 February 1978 (1978-02-07) example III ---	1,2,5,7
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 December 1999

Date of mailing of the international search report

10/12/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/04906

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 773 064 A (NESTE OY) 14 May 1997 (1997-05-14) example 2 -----	1, 2, 5, 7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/04906

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9616093 A	30-05-1996	CN 1168680 A DE 69512533 D EP 0793678 A JP 10509762 T US 5625015 A US 5665665 A	24-12-1997 04-11-1999 10-09-1997 22-09-1998 29-04-1997 09-09-1997
US 4292205 A	29-09-1981	NONE	
US 4072630 A	07-02-1978	NONE	
EP 0773064 A	14-05-1997	FI 98603 B JP 9262477 A	15-04-1997 07-10-1997

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04906

### A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F4/02 C08F10/00 B01J37/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 96 16093 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC ;HOECHST AG (DE)) 30. Mai 1996 (1996-05-30) Seite 1, Zeile 34 -Seite 2, Zeile 7 Seite 3, Zeile 11 - Zeile 17 Seite 6, Zeile 12 -Seite 7, Zeile 25 Seite 9, Zeile 11 - Zeile 21 Beispiel 3</p> <p>---</p>	<p>1-8, 11-13</p>
X	<p>US 4 292 205 A (BOWES EMMERSON) 29. September 1981 (1981-09-29) Ansprüche 1,5,6,8 Beispiel 1</p> <p>---</p>	<p>1,5,8</p>
X	<p>US 4 072 630 A (DOUGLAS WALTER M) 7. Februar 1978 (1978-02-07) Beispiel III</p> <p>---</p>	<p>1,2,5,7</p>
	---	
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



**Siehe Anhang Patentfamilie**

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

**"A"** Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

**L** Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

**"O"** Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

**T\*** Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

**"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden**

**"Y"** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

**"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist**

**Datum des Abschlusses der internationalen Recherche**

1. Dezember 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/12/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fischer, 8



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04906

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 773 064 A (NESTE OY) 14. Mai 1997 (1997-05-14) Beispiel 2 -----	1,2,5,7

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04906

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9616093 A	30-05-1996	CN 1168680 A	24-12-1997
		DE 69512533 D	04-11-1999
		EP 0793678 A	10-09-1997
		JP 10509762 T	22-09-1998
		US 5625015 A	29-04-1997
		US 5665665 A	09-09-1997
US 4292205 A	29-09-1981	KEINE	
US 4072630 A	07-02-1978	KEINE	
EP 0773064 A	14-05-1997	FI 98603 B	15-04-1997
		JP 9262477 A	07-10-1997